

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTORAT D'UNIVERSITÉ

par

Raymond GOTKOVSKY

1^{re} Thèse : *Contribution à l'étude des traitements susceptibles de favoriser
la réduction électrolytique de l'oxyde magnétique de fer.*

2^e Thèse : Propositions données par la Faculté :
Les dépolarisants solides.

Soutenues le 3 juin 1965 devant la Commission d'examen.

MM. MICHEL, Président

LACOMBE }
DUGLEUX } Examineurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTORAT D'UNIVERSITE

par

Raymond GOTKOVSKY

1^{re} Thèse : Contribution à l'étude des cratères susceptibles de contenir
la collection descriptives de l'œuvre manuscrite de 102.

2^e Thèse : Propositions faites par la Faculté
des départements de 102.

Soutenue le 3 juin 1935 devant le jury d'examen.



THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTORAT D'UNIVERSITÉ

par

Raymond GOTKOVSKY

1^{re} Thèse : *Contribution à l'étude des traitements susceptibles de favoriser
la réduction électrolytique de l'oxyde magnétique de fer.*

2^e Thèse : Propositions données par la Faculté :
Les dépolarisants solides.

Soutenues le 3 juin 1965 devant la Commission d'examen.

MM. MICHEL, Président

LACOMBE }
DUGLEUX } Examineurs



(janvier 1965)

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- P R O F E S S E U R S -

Doyen ... M. ZAMANSKY

BRELOT	T Analyse supérieure	CHAMPETIER	T chimie macromoléculaire
PRENANT	T anatomie et histologie comparée	CUVILLIER	T micropaléontologie
GRASSE	T évolution des êtres organisés	JUNG	T géologie
PREVOST	T chimie organique	TRILLAT	T microscopie et diffractoc
WYART	T Minéralo & cristallo	WIEMANN	T chimie organ & structu
TEISSIER	T zoologie	JACQUINOT	T spectroscopie et physique céleste (Orsay)
MANGENOT	T biologie végé (Orsay)	VASSY	T physique de l'atmosphère
AUGER	T physique quantique et relativité	DESTOUCHES	T théorie physique
MONNIER	T physiologie générale	AMIEL	T chimie générale
PIVETEAU	T paléontologie	HOCART	T minéralo & cristallo
ROCARD	T physique ENS	J.P. MATHIEU	T physique optique
CARTAN	T mathématiques ENS	COUTEAUX	T cytologie
LAFFITTE	T chimie générale	MAY	T zoologie
N ...	T géométrie supérieure	CHOQUET	T théorie des fonctions et topologie
COULOMB	T physique du globe	FELDMANN	T biologie végétale marine
Mlle COUSIN	T biologie animale SPCN	GUINIER	T physique des solides (Orsay)
CHRETIEN	T chimie minérale	JOST	T physiologie comparée
BOCQUET	T zoologie	FORTET	T calcul des probabilités et physique mathématiques
KASTLER	T physique ENS	SCHWARTZ	T Calcul dif & Intégral
EPHRUSSI	T génétique	CHOUARD	T physiologie végétale
RIVIERE	T géologie SPCN & sédiment (Orsay)	MALAVARD	T aviation (technique aéron)
GAUTHERET	T biologie végétale PCB	NORMANT	T synthèse organique
LUCAS R.	T recherches physiques	BENARD	T chimie minérale
THOMAS A.	T biologie cellulaire	BUVAT	T botanique ENS
ARNULF	T optique appliquée	DUGUE	T statistique mathématiques
MORAND	T physique enseignement	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
SOLEILLET	T physique PCB	ULRICH	T physiologie végé appli
FORTIER	T mécanique exp des fluides	MARECHAL	T optique théo & appli
DRACH	T zoologie	KIRRMANN	T théories chimiques
QUENEY	T météo & dynamique atmos	CHADEFAUD	T botanique
GALLIEN	T embryologie	Mlle LE BRETON	T physio de la nutrition
EICHORN	T botanique	LELONG	T appli de l'ana à la géom
DE CUGNAC	T biologie végétale SPCN	DEVILLERS	T anatomie & histo compa
Mlle CAUCHOIS	T chimie physique	EHRESMANN	T topologie algébrique
THELLIER	T physique du globe	FRANCON	T physique SPCN
L'HERITIER	T biologie générale Orsay	GLANGEAUD	T géogra phys et géol
GRIVET	T radioélectricité Orsay	DODEMENT	T mathématiques MGP
PONCIN	T mécanique générale	PISOT	T technique math de la physi
DU BREIL	T arith & théorie des nombres	ROCH	T géologie
QUELET	T chimie organique	SCHATZMANN	T astrophysique
CAGNIARD	T géophysique appliquée	TERMIER	T géologie générale
LENNUIER	T physique MGP	ZAMANSKY	T mathématiques générale
RIZET	T génétique Orsay	LUCAS	T géologie
ROUTHIER	T géologie appliquée	ALLARD	T chimie physique
Mme TONNELAT	T physique théorique	BERTHELOT	T physique des particules fondamentales (Orsay)
DIXMIER	T mathématiques MPC	BRICARD	T météor et physique de l'at-
SOUCHAY	T chimie générale	Mme ALBE FESSARD	T physico physio

AIGRAIN	T électrotechn gén	FRIEDEL	T physique des solide (Orsay)
BRUSSET	T chimie systématique	M. JULIA	T études des moléculaires complexes
M. LEVY	T physique théorique des hautes énergies (Orsay)	LENDER	T biologie animale SPCN Orsay
Mme CHAIX	T chimie biologique	MAGAT	T physico chimie des radio éléments
Mme MUREL PY	T biologie végétale PCB	Melle QUINTIN	T électrochimie
PANNETIER	T chimie général e	MONOD	T chimie du métabolisme
BRUN	T mécanique des fluides I	BENOIT	T physio animale Orsay
LEDERER	T chimie biologique (Orsay)	DE POSEEL	T analyse numérique
Mme DUBREIL	T mathématiques (agrég)	CHARLOT	T chimie analytique
Mme LELONG	T math II ENS	LEME	T écologie végétale Craay
BELLAIR	T géologie SPCN	GUERIN	T chimie MPC Orsay
COTTE	T physique électricité	CHATELET	T chimie PCB
DUBOIS J.E	T chimie organique	JEAN	T physio nucléaire Orsay
LAMOTTE	T zoologie ENS	MATTLER	T physique SPCN
MICHEL A.	T chimie minérale Orsay	BERGERARD	T zoologie Orsay
OLMER	T énergétique générale	BERTEIN	T électronique Orsay
ROUAULT	T électricité (Orsay)	BOUSSIÈRES	T radiochimie
GAUTHIER	T mécanique appliquée	Mme COUTURE	T thermo et méca physique
BARCHEWITZ	T chimie physique	ELLEMBERGER	T géologie des grandes régions du globe (Orsay)
BROSSEL	T physique atomique	FRANC	T biologie animale PCB
BUSER	T physiologie	SCHNELL	botanique tropicale
CAMUS	T physio végé	STLKOWSKI	T physiologie végétale
CASTAING	T physique II thermo (Orsay)	ACHER	T chimie biologiques
CURIEN	T minéralo & cristalo	BAUDOIN	T biologie animale PCB
MOYSE	T physio végé (Orsay)	BEAUMONT	biologie animale SPCN
Mme CHARNIAUX		BLAMONT	géophysique ionosphère
COTTON	T évolution des êtres organisés	BOUREAU	T botanique
POSSOMPES	T zoologie	CURIE D.	physique MGF
PULLMANN	T chimie quantique	DURAND DELGA	T géologie
TEILLAC	T physique nuc et radioactivi (Orsay)	FREON	T chimie organique Orsay
TONNELAT	T bio-physico-chim (Orsay)	HELLER	T physiologie végétale
VILLE	T économétrie	TORTRAT	T calcul des probabilités
WILLEMART	T chimie PCB	CAILLEUX	T géologie SPCN
DODE	T chimie (Orsay)	MAGNAN	physique électricité
FREYMAN	T recherches physiques	DAUDEL	T mécanique ondulatoire appli à la chimie théo & à la phy nucléaire
QUINOCHET	T biolo végé SPCN (Orsay)	Mlle FOURCROY	biologie végétale SPCN
ROLLET	T chimie minérale	Mme CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca céleste
Mlle JOSIEN	T chimie SPCN	Mlle VEIL	T physiologie générale
CHEVALLEY	T géométrie algébrique et théorique des groupes	LWOFF	T microbiologie
ARNOULT	T électronique Orsay	SIESTRUNCK	T méca phys & expérimentale
CHAPELLE	T physique I (Orsay)		
DELANGE	T mathématiques I (Orsay)		
DENY	T mathé gén (Orsay)		
GERMAIN	T mécanique théorique des fluides		
LACOMBE	T métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)		
BROCHARD	T physique PCB (Orsay)	NERON	T math MPC (Orsay)
CABANNES	T mécanique générale	Mme PECKER WIMEL	T astrophysique
LESIEUR	T math I (Orsay)	BALKANSKY	physique MPC
MAZET	T méca gén (Orsay)	LA CORRE	T électricité
CAIRE	géogra physique et géo dynami	DELCROIX	T physique théorique (Orsay)
COMOLET	méca des fluides	GOURDIN	physique théorique (Orsay) des hautes énergies
CORABOEUF	T physio animale (Orsay)	LEHMANN	T phys exp des hautes énergies
DELLOUE	T physique de l'exosphère	NATAF	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
GORENFLOT	botanique II (Orsay)	ECHALIER	biologie animale PCB
BOUILLON	biologie animale PCB	BARRAUD	physico cellulaire
JULLIEN J.	CHIMIE SPCN (Orsay)	LIORET	Physiologie végé Orsay
MALGRANGE	T technique mathé de la phys Ors	DARS	géologie structurale
OLIVIER	Antropologie		& géolo appli

NOZERAN	T botanique II (Orsay)	CAMEFORT	T botanique (agrégation)
BLANC-LAPIERRE	T physique ENS (Orsay)	WICHNIEWSKY	T mécanique industrielle
CHEVAUGEON	T botanique (Orsay)	BLAQUIERE	électronique (Orsay)
KANANE	T mathématiques (Orsay)	ARNOUS	T physique théorique
SAMUEL	T math ENS féminines	TATIBOUET	chimie (CSU Orléans)
KOURGANOFF	T astronomie (Orsay)	MALLUSIN	T math propé (Orsay)
THIRY	T méca céleste	GAUDEMAR	chimie propé
ABELES	physique SPCN	PEREZ Y JORBA	physique Exp des Hautes
AMAT	T physique PCB		énergies (Orsay)
AUBOIN	T géologie	DAVID	T chimie (agrégation Orsay)
Mme BENOIT-		BROUSSE	T mécanique théorique
GUEULTAL	T physique nucléaire et radio-	ROSCH	T astronomie
	activité (Orsay)	GUY	T physique expérimentale
BOUGIS	biologie marine Villefranche /	LAZARD	math MPC
	mer	MOREL Pierre	physique MPC
BRUHAT	T math MPC	ARSAC	programmation
BRUNN	T géologie historique Orsay	LEFEBVRE	chimie MPC
CHABBAL	T physique MGP (Orsay)	CHAPEVILLE	biochimie
DEHEUVELS	T math propé	BENOIT	physique CPEM
D'ESPAGNAT	T physique théorique (Orsay)	RIO	Chimie CPEM
FURON	T géologie SPCN	JAUZEIN	géologie ENS
Mme GANS	T génétique	PREVOST Geor	BV CPEM
GENEVES	biologie végétale PCB	FAVARD P.	BA CPEM
GUILBERT	physique CUS Orléans	VILKAS	chimie CPEM
HUPE	T pétrographie	Mlle FICINI	chimie CPEM
HOLLANDE	T biolo géné	LEQUEUX	astronomie
LIONS	T analyse numérique	COHEN TANNOUJI	physique MPC
MAITRE	T chimie PCB	TAVERNIER	physique CPEM
MEYER	physique propé	Mme ROIZEN	" "
NICOLAS	géologie appliquée	DURAND M.	BA SPON
PANIGEL	biologie générale	PASCAUD	physiologie
RAVIER	Pétrographie	Mme PETIT	BA CPEM
ROSEAU	T mé.a théorique des fluides	BROUSSE	géologie orsay
ROUBINE	électronique	CAGNIAC	physique agrégation Orsay
SILBER	T chimie PCB	LEBERRE	zoologie (Orsay)
UEBERSFELD	T électronique	SCHAEFFER	Microbiologie (Orsay)
YVON	T théories physiques	de GENNES	physique des solides
HERVE	T mathématiques		(Orsay)
		RIOU	physique nuclé exp Orsay
		CLAUSSER	chimie biolo Orsay
		CHEVALIER	physio animale Orsay
JANCOVICI	physique atomique Orsay		
FALK-VAIRAN	physique nucléaire Orsay	Mme NOUGAREDE	Botanique
FETIZON	chimie propé Orsay	FRANCOIS	Zoologie
CERF	mathématiques Orsay	IVANOFF	Océanographie physique
LURCAT	P Physique	CADIOT	Chimie organique
RIGAUDY	Chimie S.P.C.N.	BARUCH	Physique propédeutique
SIGWALT	idem	NOZIERES	Physique générale
FOURNET	Electricité générale	BOK	Physique propédeutique
COLLONGUES	Chimie C.P.E.N.	SLONIMSKI	Génétique
DUBERT	Biochimie		
LAVOREL	Biologie physico chimique		
MOREL F.	Physiologie comparée		
TALBOT	Génétique chimique		

LE SECRETAIRE GENERAL
R. POULAIN

A MES PARENTS -

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, que son directeur, M. le Professeur BOULLE, veuille bien agréer le témoignage de ma très profonde reconnaissance. Qu'il me soit aussi permis d'exprimer ici ma gratitude envers Monsieur DUGLEUX, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'intérêt constant dont il a fait preuve à l'égard de ces travaux, pour ses conseils judicieux et pour l'aide qu'il m'a apportée.

Je prie M. l'Ingénieur Général des Mines FRIEDEL, Vice Président du Conseil Général des Mines, de bien vouloir agréer l'expression de ma très vive et très respectueuse reconnaissance pour la bienveillante sollicitude dont il a toujours fait preuve à mon égard. Mes remerciements s'adressent également à son successeur à la Direction de l'Ecole M. l'Ingénieur Général des Mines FISCHESSE et à Monsieur LAFFITE, Sous-Directeur de l'Ecole des Mines, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches.

Que M. le Professeur MICHEL et M. le Professeur LACOMBE veuillent bien trouver ici le témoignage de ma gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie de mon jury.

Je remercie Monsieur CHAMPETIER, Secrétaire Général de l'Aide à la Recherche Scientifique et Monsieur ALLARD, Directeur Général de l'Institut de Recherches Sidérurgiques de m'avoir fourni les moyens matériels qui m'ont permis de me consacrer à ces recherches.

Je n'aurai garde d'oublier Monsieur FOURETIER et Monsieur EHRETSMANN pour l'aide utile apportée à mon travail.

Je tiens enfin à remercier mes camarades de laboratoire de l'aide amicale qu'ils m'ont accordée.

- S O M M A I R E -

	- <u>Pages</u> -
- INTRODUCTION	1
Objet de la présente étude	7
Techniques et Appareillages	8
Choix de l'électrolyte	20
 - CHAPITRE I	 23
<u>OXYDE MAGNETIQUE PREPARE A PARTIR DE FeSO_4 PRECIPITE PAR NH_4OH</u>	
<u>ETUDE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS VIDE</u>	
A. ETUDE DU DEGAGEMENT GAZEUX EN FONCTION DE LA TEMPERATURE . .	25
B. ADDITION ARTIFICIELLE D'IMPURETES	38
<u>INFLUENCE D'UNE LEGERE REDUCTION PREALABLE</u>	51
 - CHAPITRE II	 60
<u>OXYDE MAGNETIQUE PREPARE A PARTIR DE FeSO_4 PRECIPITE PAR NaOH</u>	
Etude des traitements thermiques sous vide	61
Influence d'une légère réduction préalable	64
Interprétation des résultats	67
Légère réduction préalable d'une magnétite additionnée de FeS .	68
 - CHAPITRE III	 71
<u>OXYDE MAGNETIQUE PREPARE A PARTIR DE FeCl_2 PRECIPITE PAR NH_4OH</u>	
Traitements thermiques sous vide	"
Influence d'une légère réduction préalable	75
 - CHAPITRE IV	 78
<u>OXYDE MAGNETIQUE PREPARE A PARTIR DE FeCl_2 PRECIPITE PAR NaOH</u>	
Etude des traitements thermiques sous vide	"
Influence d'une légère réduction préalable	80

	- <u>Pages</u> -
- TABLEAU RECAPITULATIF DES DIFFERENTES REDUCTIONS ELECTROLYTIQUES	81
- CHAPITRE V	82
<u>INFLUENCE DES DIFFERENTS TRAITEMENTS SUR LA RESISTIVITE DE Fe_3O_4</u>	
Traitements thermiques sous vide	86
Influence d'une légère réduction préalable de Fe_3O_4 additionnée ou non de FeS	88
- CHAPITRE VI	91
<u>INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS-MECANISMES REACTIONNELS</u>	
Promoteurs de la réduction cathodique	"
Mécanisme de la réduction cathodique	93
INFLUENCE DES DIFFERENTS TRAITEMENTS	95
Légère réduction préalable	"
Traitements thermiques sous vide	98
- <u>RESUME - CONCLUSION</u> -	101
- <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	106

- Introduction -

- REDUCTION ELECTROLYTIQUE -

Aperçu historique -

Utiliser l'hydrogène électrolytique comme agent de réduction est une idée assez ancienne dont l'origine remonte au début du 19^{ème} siècle (1). Ceux qui ouvrent la voie dans ce domaine de l'électrochimie s'occupent essentiellement de la réduction de substances minérales naturelles en phase homogène ou hétérogène (oxydes, sulfures, silicates ...) sans émettre de théorie sur le mécanisme de réduction (2) (3) (4) (5) (6). A la fin du 19^{ème} Siècle, l'intérêt porté à la réduction de composés minéraux diminue, les recherches sont alors dirigées vers l'étude de substances organiques (aldéhydes, cétones ...) sur lesquelles Elbs (7) Haber (8) Tafel (9) et Löb (10) par exemple, font des centaines d'essais.

A partir de 1925, Fischbeck et ses collaborateurs entreprennent une étude systématique de la réduction électrolytique de nombreuses substances minérales (11) (12) (13) en essayant d'approfondir le mécanisme réactionnel. En France, Jolibois et ses Collaborateurs reprennent ces recherches en 1934 dans le but de vérifier une nouvelle théorie sur les réactions aux électrodes (14) mais aussi pour l'intérêt présenté par cette méthode de réduction. Ces travaux effectués au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris font l'objet de plusieurs thèses parmi lesquelles celle de Sancelme (15) qui étudie le comportement cathodique de nombreux oxydes insolubles et arrive à quelques applications pratiques.

REDUCTION ELECTROLYTIQUE des OXYDES de FER -

Recherches effectuées en France -

La réduction électrolytique de composés insolubles de fer est pratiquement le seul procédé qui permette d'obtenir le métal à la température ordinaire, de plus, ce dernier est caractérisé par des propriétés physico-chimiques intéressantes, en particulier dans le domaine de la catalyse (16). C'est pourquoi, en 1957, M. le Professeur Boullé confie à M. Dugleux le soin de reprendre cette étude. Parmi toutes les substances utilisées (oxalate, oxyde ferreux, oxyde ferrique α et γ , rouille etc...) M. Dugleux, en collaboration avec Mme Dominé, a montré (17) (18) que l'oxyde magnétique Fe_3O_4 est susceptible de donner la meilleure réductibilité cathodique dans les conditions suivantes :

a. Préparé par précipitation à partir du sulfate ferreux et de l'ammoniaque, l'oxyde magnétique doit avoir subi un recuit à une température supérieure à une valeur critique égale à 570°C sous vide élevé. Il est d'autant plus réductible que le traitement thermique est effectué à une température voisine de 570°C et la durée importante : le meilleur taux de réduction correspond à un recuit de 6 heures à 600°C . Lorsque la préparation fait intervenir la présence d'ions sodium ou chlorure, la réactivité de l'oxyde sur cathode diminue beaucoup ou s'annule.

b. Préparé par réduction de l'oxyde ferrique à 450°C pendant 6 heures, au moyen d'un mélange d'hydrogène et de vapeur en parties égales, l'oxyde magnétique est spontanément réductible sur cathode. Les rendements faradiques sont importants si l'oxyde ferrique a été précipité par l'ammoniaque à partir d'un sulfate, quelles que soient les conditions de précipitation. Les résultats se maintiennent lorsque le précipité d'hydroxyde ferrique est porté pendant quelques dizaines de minutes à l'ébullition dans l'eau mère où il a pris naissance.

Lorsque c'est un nitrate qui sert de point de départ, seuls les hydroxydes qui n'ont pas été soumis à l'ébullition conduisent à un oxyde magnétique réductible. Comme l'ont montré Michel, Lilin et Lensen (19), le traitement, dans de l'eau portée à l'ébullition, des précipités d'hydroxydes ferriques provoque une diminution importante de leur surface spécifique. C'est très probablement la raison pour laquelle la magnétite préparée par réduction partielle d'un tel oxyde est moins réactive.

L'utilisation du chlorure ferrique conduit à des résultats difficilement reproductibles et le taux de réduction est toujours faible.

L'oxyde magnétique réductible perd sa réactivité au cours du temps, la surface des grains se recouvrant par oxydation au contact de l'air, d'une fine pellicule d'oxyde ferrique γ .

Recherches effectuées à l'Etranger -

En U.R.S.S., Galushko, Zavgorodnjaja, et leurs Collaborateurs (20) (21) parviennent également à réduire l'oxyde magnétique, mais leur étude est conçue d'une manière différente. Au lieu de déterminer les modes de préparation ou les traitements à faire subir au produit pour qu'il devienne réductible dans des conditions données, ces auteurs partent d'une souche unique de produit et font varier les conditions d'électrolyse : composition et concentration de l'électrolyte, température, densité de courant. L'influence de la granulométrie de l'échantillon est également étudiée. L'oxyde est préparé par oxydation du fer dans un courant de gaz carbonique à 900°C pendant 8 à 10 heures, il est ensuite imbibé de l'électrolyte et comprimé sous forme d'un bâtonnet à l'intérieur duquel est insérée une tige de platine destinée à constituer la cathode.

Les meilleurs rendements de réduction sont obtenus en utilisant une solution de soude à 40% portée à 80°C avec une densité de courant et des dimensions de particules aussi faibles que possible.

Il est intéressant de noter que, par la différence de leurs conceptions, les travaux effectués en U.R.S.S. sont complémentaires de ceux poursuivis à l'Ecole des Mines de Paris. De plus, ils ont un carac-

tère commun, aboutir à la préparation d'une quantité de fer qui permette de le caractériser et de l'utiliser sur le plan physico-chimique.

D'autres chercheurs ont examiné le problème de la réduction cathodique sous un autre angle : l'étude électrochimique des mécanismes réactionnels aux électrodes.

Mécanisme électrochimique de la Réduction -

a) Nature et activité de l'agent réducteur.

L'expérience montre qu'il est possible de réaliser sur la cathode d'un voltamètre, des réductions que l'hydrogène ne permettrait pas d'obtenir s'il était utilisé dans les mêmes conditions à l'état gazeux. Déjà, en 1834, Faraday attirait l'attention sur les effets que peut produire, non seulement l'hydrogène, mais aussi l'oxygène et le chlore dans l'état où ces éléments sont produits au cours de l'électrolyse.

Tafel (22) imagine que la surface de la cathode est tapissée d'hydrogène atomique, cette accumulation étant due à la différence de vitesse des réactions de décharge du proton :



et de recombinaison de l'hydrogène atomique formé



La forte activité chimique de l'hydrogène cathodique se manifeste dans de nombreuses expériences : par exemple, Kobosew et Nekrassow (23) interprètent la réduction de l'anhydride tungstique WO_3 jaune en composé bleu, au cours de la polarisation négative d'un métal en solution sulfurique, comme une preuve de la présence d'hydrogène atomique sur la surface de la cathode ; en effet, WO_3 ne se réduit qu'à 1200°C en présence d'hydrogène moléculaire.

Les propriétés réductrices ne se manifestent pas seulement sur la cathode mais encore à distance. Jolibois et Nicol (24) montrent que l'hydrogène électrolytique qui traverse très facilement des parois minces de fer, est capable de réduire à l'état de cuivre métallique et en dehors du champ électrique, une suspension d'oxyde de cuivre hydraté

dans une solution légèrement alcaline. Bénard et Albert (25) prouvent aussi la présence d'hydrogène chimiquement actif dans du palladium chargé cathodiquement et montrent d'une manière ingénieuse l'existence d'une durée de vie appréciable pour cette forme d'hydrogène.

On peut admettre que l'hydrogène prenant naissance sur la cathode est au moins l'un des agents responsables de la réduction et que cet élément agit sous une forme particulièrement active. Mais la définition physico-chimique de cette forme et de l'activité correspondante a été, et est encore, le sujet de nombreuses discussions (26) (27) (28) pour ne citer que quelques exemples. Nous nous bornerons à dire que la réactivité dépend pratiquement de tous les paramètres définissant les conditions d'électrolyse, des réactions secondaires au voisinage des électrodes ainsi que des influences à caractère catalytique (29) (18) qui viennent éventuellement s'y ajouter.

Pour interpréter, à partir des courbes de polarisation, le processus de certaines réactions électrochimiques, il a fallu faire intervenir un autre agent réducteur : les électrons. Le paragraphe suivant va nous permettre de donner quelques exemples de réduction électronique.

b) Mécanismes réactionnels de la réduction des oxydes de fer.

La bibliographie montre que peu de recherches ont été effectuées dans le but de déterminer à partir des courbes intensité-potentiel, le mécanisme réactionnel suivant lequel un oxyde de fer est réduit sur cathode. Afanas'ev et ses Collaborateurs se sont intéressés à l'oxyde magnétique et à la rouille (30), en liaison étroite avec les travaux de Galushko (20) que nous mentionnons d'autre part. Nous analyserons brièvement leurs résultats ainsi que ceux de Brenet sur l'oxyde ferrique en nous bornant à citer les études de Pryor et Evans (31) ainsi que d'Oswin et Cohen (32) qui ont opéré dans des conditions assez différentes de celles que nous utilisons.

Afanas'ev et Miroshnichenko (33) étudient, à partir des courbes intensité-potentiel et de l'analyse radiocristallographique, la réduction de monocristaux naturels de magnétite dans un électrolyte alcalin (soude à 75%) ; étant donné sa conductibilité électrique, l'oxyde lui-même peut

jouer le rôle d'électrode. L'observation au microscope montre que la réduction à l'état de fer n'est décelable que lorsque le potentiel de dégagement de l'hydrogène est atteint ; cette réduction se manifeste d'abord sur les arêtes des cristaux, elle intéresse ensuite progressivement la totalité de leur surface mais se limite en profondeur à une épaisseur très faible de l'ordre de 20 à 60 Å. Ce n'est que dans le cas d'un état microcristallin à surface spécifique élevée que la quantité de fer obtenue devient sensible.

La surface de la cathode (Fe_3O_4) est le siège de deux réactions, le dégagement de l'hydrogène :



et une réduction de l'oxyde dont la représentation globale fait appel à un processus de nature électronique,



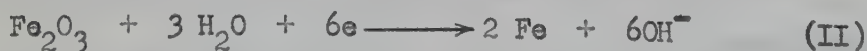
Mais les auteurs insistent sur le fait que le mécanisme intime de la réaction est très complexe et ne peut encore être défini avec certitude.

Mathieu et Brenet (28) (34) caractérisent l'influence d'un certain nombre de paramètres (concentration de l'électrolyte, nature de la cathode, granulométrie de l'oxyde) sur le taux de réduction, très faible, de l'oxyde ferrique α maintenu en suspension dans une solution de soude. Ils déduisent d'une anomalie présentée par les courbes de polarisation, l'existence de deux réactions électrochimiques.

La première est la réaction de décharge du proton :



la seconde rend compte de la réduction électronique de l'oxyde :



L'hydrogène atomique formé en (I) peut réagir avec l'oxyde au cours d'une réaction que l'on peut qualifier de secondaire par rapport au phénomène purement électrochimique, tandis que le mécanisme (II) peut être considéré comme une réduction électronique directe. La participation de

cette seconde réaction à la réduction globale est peu importante par suite de la faible conductibilité électronique de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$.

- O B J E T de la P R E S E N T E E T U D E -

Les travaux antérieurs (17) (18) mentionnés dans l'introduction ont montré que l'oxyde magnétique préparé par précipitation n'est facilement réductible sur cathode à la température ambiante que dans certaines conditions. La préparation doit uniquement faire intervenir certains ions et le produit obtenu doit être porté sous vide entretenu à une température θ supérieure à 570°C . La réduction est alors d'autant plus facile que cette température θ est plus voisine de 570°C et la durée du traitement thermique plus longue ; les conditions idéales correspondant à un recuit de 6 heures à 600°C . D'autre part, différentes constatations concernant en particulier les propriétés de la magnétite préparée par réduction partielle de l'oxyde ferrique, ont permis de penser que l'intervention d'un processus réducteur au cours de la préparation de Fe_3O_4 était déterminante quant à sa réductibilité électrolytique ultérieure.

Le but de ces recherches est d'étudier systématiquement les traitements susceptibles d'augmenter la réactivité sur cathode de la magnétite et de déterminer l'évolution physico-chimique qu'ils provoquent. Les paramètres électrochimiques seront maintenus aussi constants que possible de façon à limiter rigoureusement nos préoccupations aux seules propriétés caractérisant l'oxyde mis en oeuvre.

Après avoir décrit les techniques utilisées et montré l'importance du choix des conditions d'électrolyse, nos résultats seront exposés selon le plan suivant :

- Pour un oxyde magnétique d'origine donnée :
 - Etude de l'influence sur la réductibilité électrolytique ultérieure d'un traitement thermique effectué :
 - sous vide, à une température supérieure à la valeur critique de 570°C.
 - en présence d'une petite quantité de gaz réducteur à une température pour le choix de laquelle aucune valeur critique n'intervient.
 - Modifications apportées aux résultats de ces différents traitements par l'addition artificielle d'impuretés à l'oxyde magnétique.
- Influence de l'origine de la magnétite sur l'efficacité de ces différents traitements :
 - Comparaison des résultats obtenus tant du point de vue de l'évolution de l'oxyde que de sa réactivité sur cathode.
- Relation entre la réductibilité cathodique et la résistance électrique de la magnétite.
- Interprétation et discussion des résultats. Mécanismes réactionnels.
- Conclusion.

- TECHNIQUES ET APPAREILLAGES -

Préparation de l'oxyde magnétique de fer.

Les différentes préparations ont toutes été réalisées par addition d'une base à un sel de fer, et oxydation partielle à l'ébullition du précipité d'hydroxyde ferreux obtenu.

L'appareil utilisé (fig. 1) permet d'effectuer la préparation entièrement à l'abri de l'air. Le ballon A est rempli d'eau distillée,

les gaz contenus sont évacués sous vide à 35°C. Une quantité connue du sel utilisé est placée dans B purgé au préalable par un courant d'azote. L'eau de A est amenée en B et le sel dissous ; l'agent précipitant est ensuite introduit par r. L'hydroxyde formé est porté et maintenu quelques minutes à l'ébullition, puis oxydé au moyen de la quantité convenable de nitrate d'ammonium ; l'ébullition régularisée par barbotage d'azote est poursuivie pendant une demi-heure. Après arrêt du chauffage, le précipité qui décante facilement est lavé avec de l'eau fraîchement distillée et privée d'oxygène. Les lavages sont poursuivis jusqu'à disparition de l'anion correspondant au sel initial et répétés encore deux ou trois fois. Le produit obtenu est essoré sur verre fritté, séché sous vide en présence d'actigel, puis d'anhydride phosphorique dans un dessiccateur à l'intérieur duquel la pression est rétablie avec de l'azote. L'oxyde est broyé au mortier et tamisé (400 μ), il a tendance à s'agglomérer. La magnétite obtenue contient environ 1/2 % d'eau, après déshydratation totale les analyses montrent que (tableau 1) les concentrations pondérales sont comprises : entre 29 et 31 % (FeO) pour les ions ferreux dosés, par le permanganate et 68 et 71 % (Fe₂O₃) pour les ions ferriques dosés par le trichlorure de titane ; ces résultats sont conformes à la stoechiométrie de Fe₃O₄ : 31 % FeO, 69 % Fe₂O₃.

L'origine de la magnétite ayant une influence déterminante sur son comportement vis-à-vis de l'hydrogène électrolytique, nous avons fait varier au maximum les conditions de précipitation :

Sulfate ferreux	-	ammoniaque	-	oxydation partielle
Sulfate ferreux	-	soude	-	oxydation partielle
Chlorure ferreux	-	ammoniaque	-	oxydation partielle
Chlorure ferreux	-	soude	-	oxydation partielle

Ces quatre modes de préparation seront dorénavant désignés par une abréviation telle que : FeSO₄ - NaOH-Ox.

Le tableau 1 récapitule les caractéristiques et les analyses de toutes les préparations faites. A partir du moment où nous avons constaté l'effet inhibiteur des ions alcalins, l'agent oxydant a toujours été le nitrate d'ammonium (souches 20 à 31)

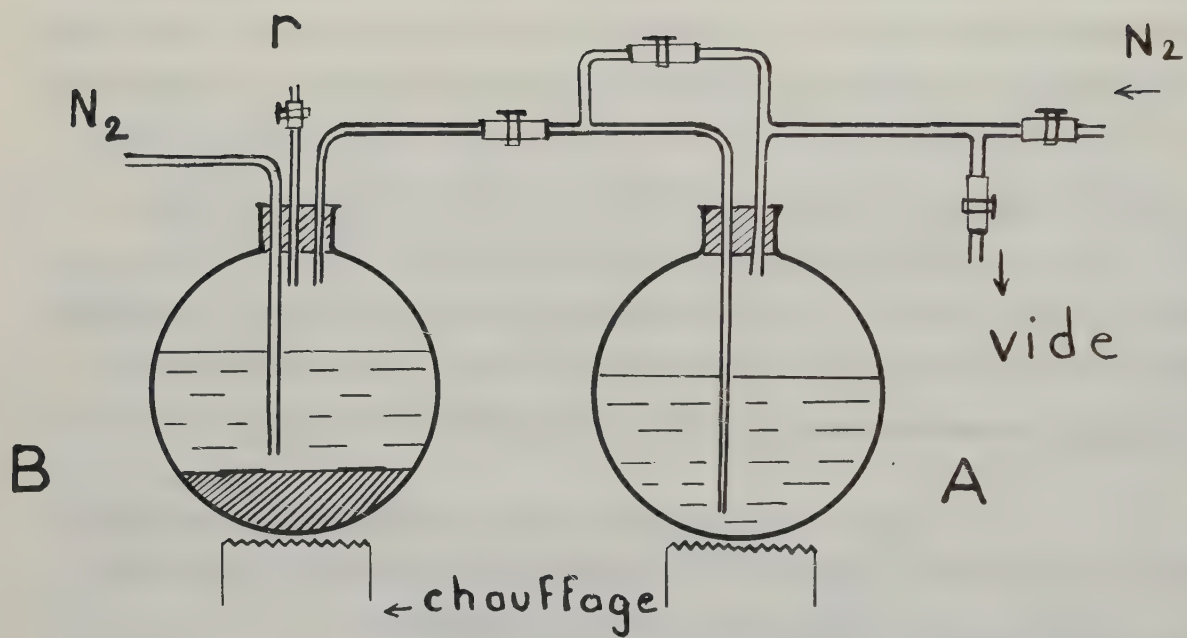


Fig.1

- T A B L E A U 1 -

N°	Anion sel d'origine	Agent précipitant	Fe O %	Fe ₂ O ₃ %	Dosage des Impuretés (Dosage par oxydation)	
					S %	C %
1	SO ₄ --	NH ₄ OH	29,2 %	69,5 %		
2			30,2	69,8		
3			29	71		
4			31,6	68,2		
5			31	69		
6			30,5	69,5		
7			31	69		
8			30,2	69,3		
9			30,8	68,7		
10			29,7	70		
11			30,4	69		
12			30,4	69		
13			30	69,4		
14			29,8	69,9		
16			30,8	69		
17			31	68,6		
18			30,6	69,1		
19			30,2	69,3	0,40	0,14
20			30,4	69,2		
21			30,1	69,4		
23			29,3	67,2	0,42	0,16
28			29,6	70	0,30	0,27
29			30,6	69,1		
30			30,5	69		
15	SO ₄ --	NaOH	31	68,7		
24			29,8	68,5	0,001	0,03
31			31	68,5		
22	Cl -	NH ₄ OH	28,5	69,5	0,05	0,16
25			30,9	68	0,001	0,07
27			30,2	69,5	0,001	0,10
26	Cl-	NaOH	29,5	69	0,001	0,14

- Traitements de l'oxyde magnétique -

L'appareil utilisé permet de faire subir à l'oxyde obtenu par précipitation différents traitements thermiques sous vide ou en présence d'autres produits solides ou gazeux. La réaction est suivie par enregistrement du volume des gaz absorbés ou émis en cours d'expérience, ceux-ci peuvent être ensuite recueillis et analysés.

Tube laboratoire et four

Le tube T (fig. 2) est constitué par deux tubes de même diamètre, l'un en silice, l'autre en pyrex, raccordés ensemble. Après introduction de la nacelle contenant l'échantillon à traiter, l'extrémité est fermée au chalumeau. L'expérience a montré que la suppression du rodage situé en e et l'adjonction d'un piège à paroi froide (acétone + carboglace) intercalé entre le tube T et le reste de l'appareil, sont indispensables : les produits volatils émis par la graisse des robinets et des rodages sous une tension de vapeur pourtant très faible sont susceptibles de réagir avec la magnétite ; cette précaution est d'autant plus nécessaire que la durée de certains traitements thermiques sous vide est importante.

La magnétite, additionnée ou non d'un autre produit, peut être soumise à l'action d'une petite quantité d'un gaz réducteur (en général de l'hydrogène) contenu dans un ballon raccordé à la suite du piège.

Le tube T est placé dans un four pouvant coulisser le long de son axe. Un premier couple chromel-alumel situé au voisinage de l'enroulement chauffant est relié à un régulateur proportionnel type RKCO (Pyrométrie industrielle) qui permet à la fois d'assurer une régulation isotherme et une croissance linéaire de la température en fonction du temps. Dans ce but, nous avons substitué au bouton de réglage manuel de l'appareil un engrenage commandé par un moteur synchrone. Un second couple de même nature que le premier permet la lecture ou l'enregistrement de la température qui est uniforme sur une longueur à celle de la nacelle.

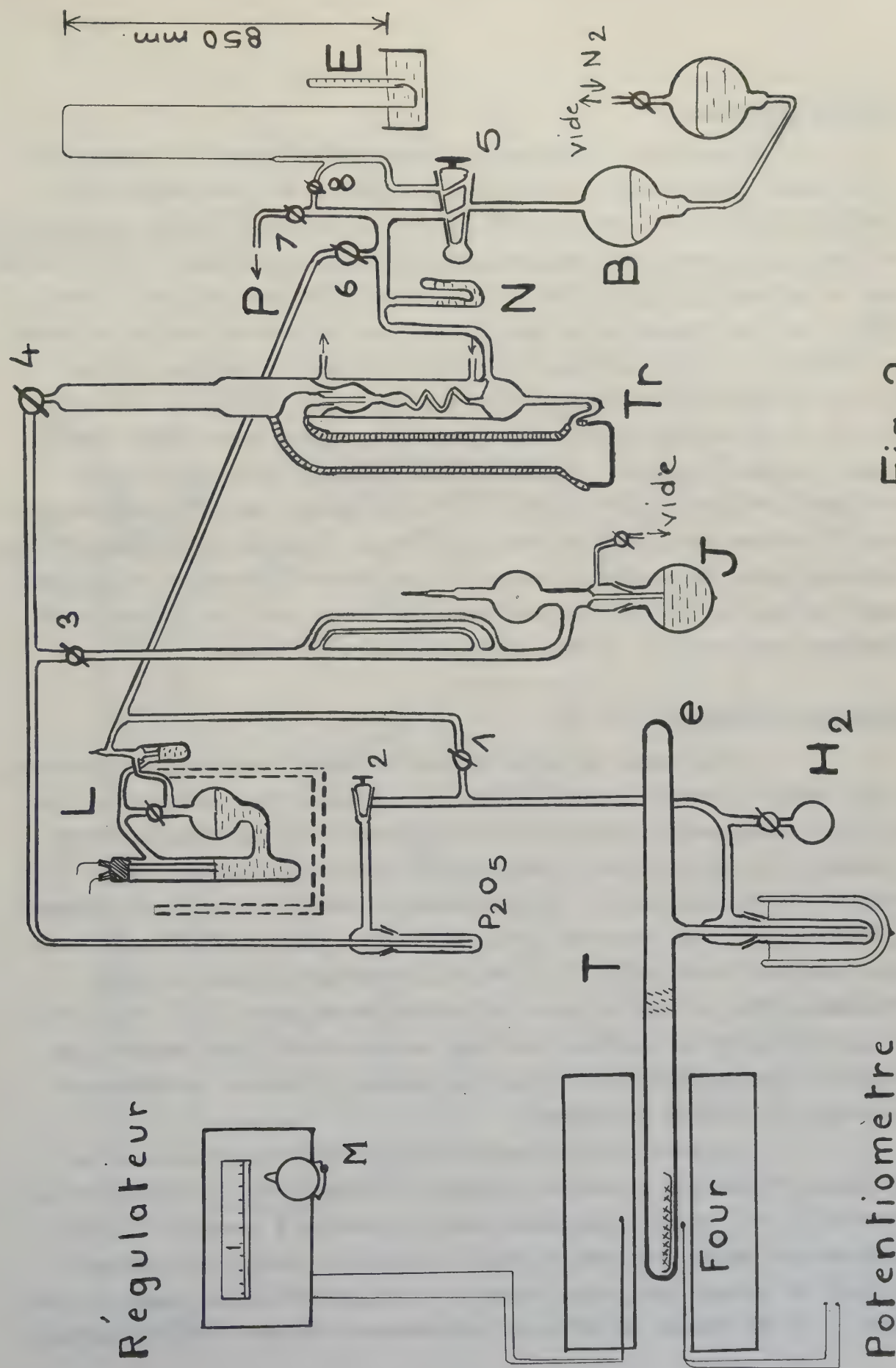


Fig. 2

Dispositif de pompage

Une pompe à palettes P et une trompe à vapeur de mercure Tr à deux étages permettent d'obtenir un vide poussé ; la jauge de MacLeod à plusieurs sensibilités J montre qu'il est de l'ordre de 10^{-4} mm Hg. Le produit étant constamment maintenu sous une pression au plus égale à cette valeur grâce au piège, le dispositif de pompage permet d'évacuer les gaz à l'extérieur ou des les recueillir en enregistrant leur volume en fonction du temps. Les robinets 1, 3, 7, 8 sont alors fermés et 2, 4, 5, 6 ouverts. Les gaz émis par le produit chauffé dans le tube T sont refoulés dans le ballon B (500 ml) où la pression peut croître jusqu'à la valeur limite admise par la trompe à vapeur de mercure : 12 mm environ. Avant que cette valeur soit atteinte, le robinet 5 est tourné de 180° pour chasser dans l'éprouvette graduée E le volume gazeux contenu dans B ; l'espace nuisible dû au robinet 8 est facilement purgé en répétant la manoeuvre précédente. Le mercure est ensuite ramené toujours au même niveau dans le ballon B pour que les indications du manomètre enregistreur L puissent être étalonnées en volume.

Manomètre enregistreur (fig. 3)

Entièrement en verre et placé dans une enceinte thermostatique, il est rempli de mercure de telle façon que le rapport des surfaces entre A et B soit pratiquement constant (#10). La pression du gaz recueilli vient s'exercer en A. Dans le tube B sont disposés deux fils résistants de 25 μ de diamètre, en platine-rhodié à 10 %, légèrement tendus et espacés de quelques millimètres, ils sont raccordés à deux sorties en platine ($\varnothing$ 3/10 mm), leur autre extrémité étant collée à l'aide d'araldite sur une tige de verre. L'ensemble, fils et tige de verre, est solidaire du bouchon C, l'étanchéité est assurée par de la piscine. Les deux branches A et B sont séparées par le robinet R et une soupape à mercure S, destinée à limiter la différence de pression à 20 mm Hg au maximum.

Les deux fils plongeant dans le mercure sont parcourus par un courant d'intensité constante et égale à 2 mA environ ; la différence de potentiel $U_a - U_b$ varie linéairement avec la pression à mesurer, elle est appliquée aux bornes d'un potentiomètre enregistreur MECI type Speedomax 0-25 mV. Un circuit auxiliaire permet d'en décaler l'origine, comme le précédent, il est composé de boîtes de résistances à décades (AOIP) alimentées

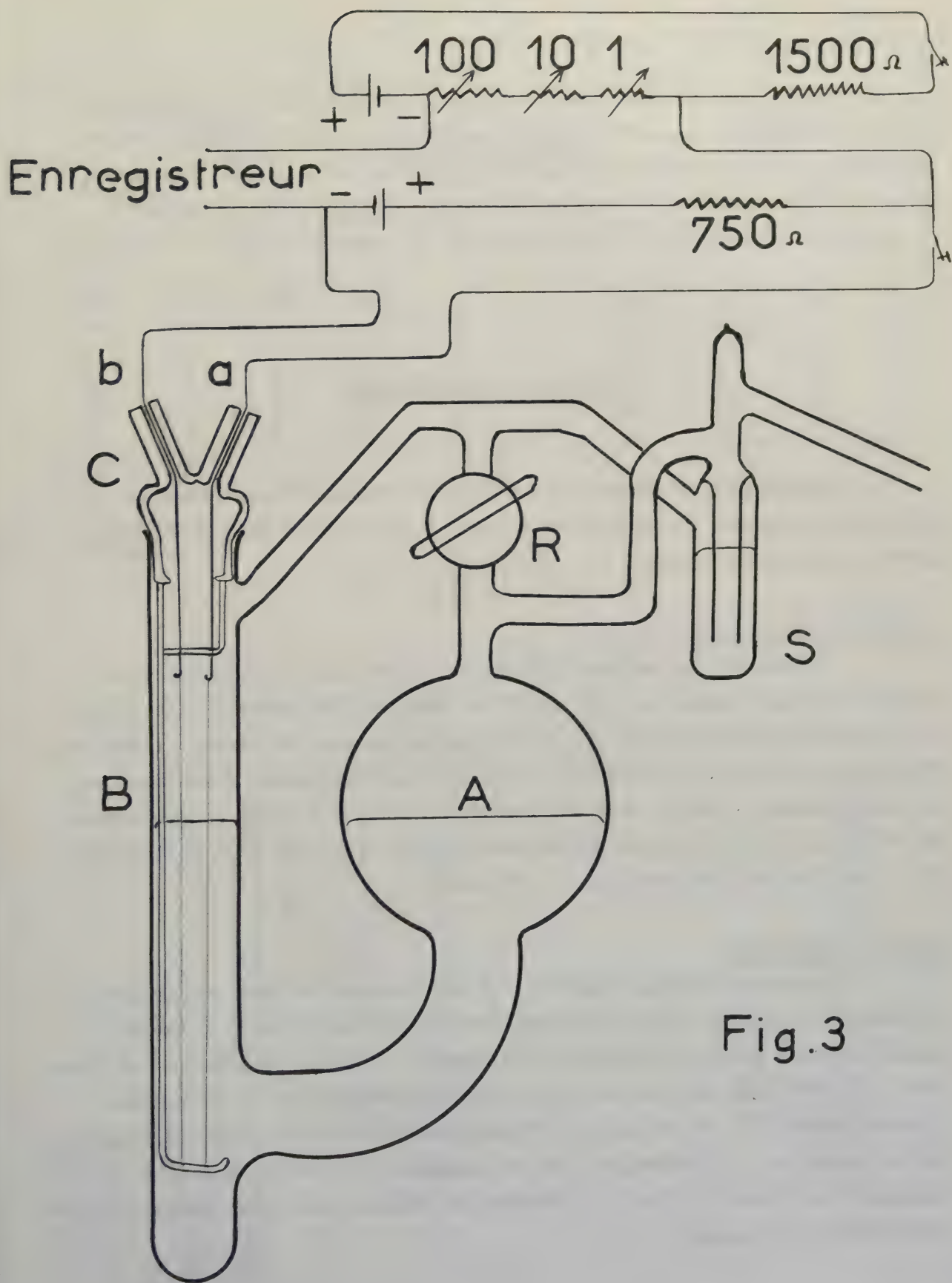


Fig.3

par un élément Leclanché de grosse capacité. L'étalonnage est réalisé au moyen du manomètre tronqué N (fig 2), les différences de pression étant mesurées par l'intermédiaire d'un cathétomètre. Les caractéristiques du circuit électrique (fig3) sont telles qu'une déviation de 13 mm sur l'anregistreur correspond à une variation de pression égale à 1 mm de Hg.

Réduction Electrolytique

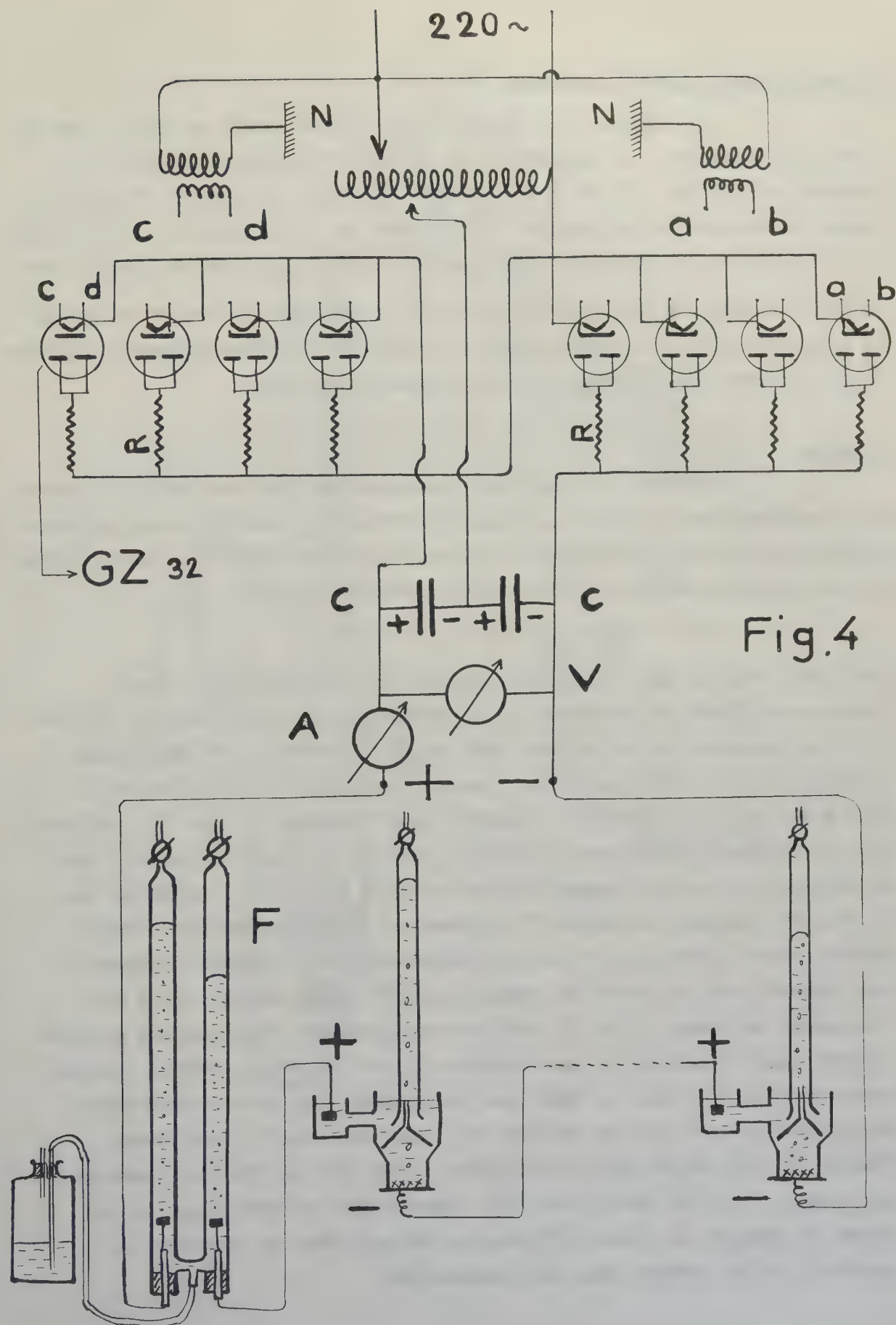
L'ensemble du montage électrique se compose d'un générateur de courant continu, et de plusieurs vases à électrolyse montés en série avec un coulomètre à gaz.

Générateur de courant (fig 4)

Le courant du secteur (220 volts) passe dans un autotransformateur à réglage manuel ; à la sortie de celui-ci, le courant alternatif est redressé par des diodes (GZ 32) disposées suivant le circuit classique "doubleur de tension". Elles sont protégées par des lampes fer-hydrogène autorégulatrices R de 50 ohms et assurent la charge de deux condensateurs de 50 μ F. Le courant d'utilisation est contrôlé à l'aide d'un voltamètre 0 - 500 V et d'un milliampèremètre 0 - 500 mA.

Vase à électrolyse

Schématisé sur la figure 4, il est composé de deux compartiments ; le fond de l'un d'eux étant un disque de platine de 50 mm de diamètre collé au pyrex avec de l'araldite. Le produit (2 à 5 g) à réduire est disposé sur cette cathode qui est coiffée d'un entonnoir et d'une burette graduée permettant de recueillir l'hydrogène qui n'a pas réagi au cours de la réduction. L'électrolyte est de la soude à 1 % et l'intensité utilisée est égale à 300 mA, la densité de courant est, pour chaque cathode de l'ordre de 20 mA/cm².



Evaluation du rendement faradique (fig. 4)

Un coulomètre à gaz F de 500 Cm³ est monté en série avec les vases à électrolyse, la différence des volumes d'hydrogène dégagé à la cathode de celui-ci (V), et à la cathode recouverte du composé étudié (v) permet de déterminer la quantité d'hydrogène qui a participé à la réduction et de connaître le rendement faradique $R = \frac{V - v}{V}$. La durée des réductions étudiées a varié de deux jours à un mois, le tracé de la courbe reliant R au temps fournit sur le comportement du produit, des renseignements intéressants qui sont ensuite complétés par l'analyse chimique.

Analyses

Lorsque la réduction électrolytique est terminée (le rendement faradique est alors nul), l'analyse chimique permet de doser la quantité de métal formé par mesure du volume d'hydrogène dégagé lors de l'attaque par l'acide sulfurique d'une masse connue de produit.



Nous avons repris cette technique utilisée par Sancelme (15) avec de légères modifications imposées par la pyrophoricité du fer obtenu. Le produit est transvasé de la cathode dans un petit bécher, lavé rapidement plusieurs fois à l'eau distillée, puis à l'acétone, et enfin introduit (100 à 200 mg), à l'aide d'une pipette dans l'ampoule A (fig. 5). Celle-ci est préalablement pesée avec la clef du robinet graissée et posée à côté du boisseau. Le mélange magnétite non réduite et fer- est maintenu dans le fond de l'ampoule au moyen d'un aimant et l'excès d'acétone éliminé. Immédiatement après la clef est introduite dans son logement. L'ampoule est branchée sur un groupe de pompage jusqu'à poids constant, puis sur l'appareil de dosage (fig. 5) dont les canalisations sont purgées avec de l'azote avant d'ouvrir R1. Les robinets R 3 et R 4 étant ouverts, les niveaux sont ajustés dans un même plan horizontal à la partie supérieure de la burette B et du tube qui lui est identique puis R 3 est fermé. L'acide (S) est versé sur l'échantillon ; une fois la réaction terminée, les niveaux dans les deux tubes sont ramenés dans un même plan, ce qui permet de mesurer le volume d'hydrogène dégagé, donc de connaître la quantité de fer contenu dans cet échantillon.

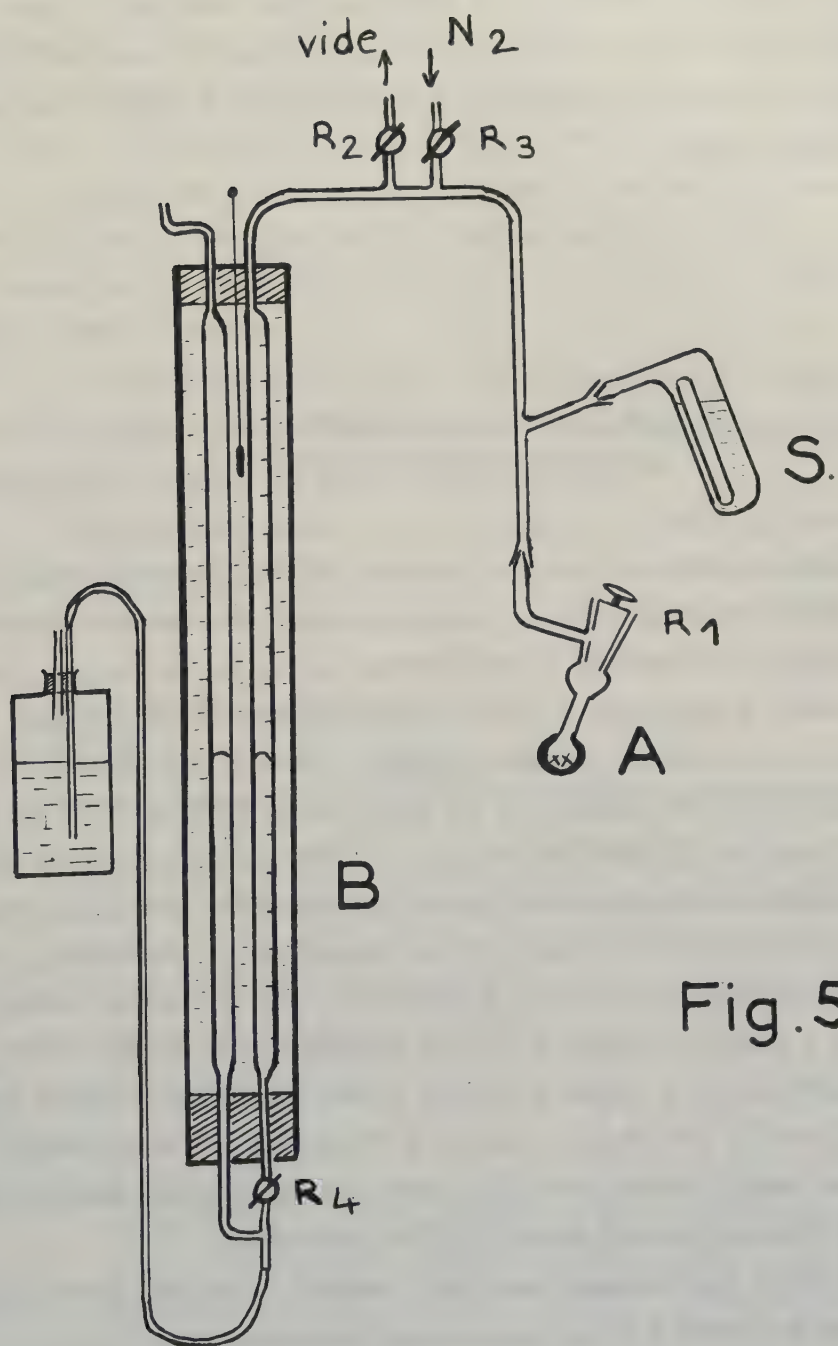


Fig. 5

Un reproche peut être fait à cette méthode : l'hydrogène qui se dégage lors de l'attaque acide est " a priori " susceptible de réagir avec l'oxyde non réduit. En ce qui concerne nos expériences cette éventualité n'a pas été gênante parce que l'attaque est rapide et l'oxyde résiduel difficilement réductible.

- CHOIX DE L'ELECTROLYTE -

L'électrolyte idéal ne devrait faire intervenir à la cathode qu'une seule réaction, la décharge des protons, et conserver un pH constant pendant la durée de l'expérience.

L'eau pure du fait de sa faible dissociation est peu conductrice, la tension élevée nécessaire pour obtenir une densité de courant non négligeable est la source de nombreuses difficultés, en particulier échauffement de l'électrolyte avec diffusion du produit à réduire dans le vase à électrolyse. Un acide pur ou en solution n'est également pas utilisable, le fer étant attaqué dès sa formation ; néanmoins, certains auteurs ont travaillé dans ces conditions lors d'études fondamentales en électrochimie ; Oswin et Cohen (32) par exemple, ont étudié l'influence du pH sur la réduction de l'oxyde ferrique formé superficiellement par oxydation d'une lame de fer dans un courant d'oxygène. L'utilisation d'un sel ne paraît pas souhaitable, les réactions aux électrodes modifiant la composition de l'électrolyte au cours de l'expérience.

Toutes ces raisons nous ont conduit à choisir comme électrolyte une solution de soude à 1%.

Influence de la concentration

Lors des premiers essais de réduction cathodique, les valeurs du rendement faradique R mesurées dans le but de tracer la courbe $R = f(t)$ conduisaient à des résultats très dispersés et il en était de même de la concentration en fer dans le mélange en fin d'expérience. Cette anomalie était due à une augmentation importante de la concentration de la

soude au niveau de la cathode.

Des analyses ont montré que lorsque la quantité de magnétite déposée sur la cathode devient suffisamment importante, les ions Na^+ qui viennent s'y décharger n'ont plus la possibilité de diffuser librement dans l'électrolyte. Ainsi, en mettant une couche d'oxyde assez épaisse sur la cathode (20 à 30 mm), l'analyse montre que juste au-dessus de celle-ci, la concentration de la soude augmente rapidement au bout de quelques heures et peut atteindre une valeur environ dix fois supérieure à la concentration initiale.

Evidemment, cette valeur n'est pas stable. Tous les mouvements provoqués dans l'électrolyte par le dégagement d'hydrogène et la convection la font varier de façon désordonnée.

En prenant soin de ne couvrir la cathode qu'avec le minimum d'oxyde (2 à 3 mm), l'étude de l'influence de la concentration de l'électrolyte a montré que la magnétite devient directement réductible lorsque la concentration de la soude atteint une valeur comprise entre 8 et 10%. Les résultats sont consignés dans le tableau 2 ci-dessous :

- TABLEAU 2 -

Echantillon	Poids g	NaOH %	Fer obtenu %	Durée de Réduction
9	6	0,1	0	10 jours
10	"	0,5	0	"
11	"	1	0	"
10	"	5	0	"
11	"	5	0	"
11	"	7,5	27	"
9	"	10	94	9 jours
10	"	10	99	4 jours

Les concentrations supérieures à 10 % n'ont pas été utilisées puisque leur incidence ainsi que celle de la température ont fait l'objet des travaux que nous avons mentionnés dans l'introduction (20).

Pour des concentrations inférieures ou égales à 0,1 %, l'électrolyte s'échauffe et les inconvénients tendent à devenir identiques à ceux que l'on rencontre lors d'une électrolyse en eau pure sous tension élevée.

Notre but étant d'étudier les traitements physico-chimiques susceptibles de faciliter la réduction de la magnétite sur cathode, il est logique de nous placer dans les conditions électrochimiques les plus défavorables. Toutes les réductions électrolytiques dont il va être question ont donc été effectuées en déposant sur cathode de platine, une couche peu épaisse (2 à 3 mm) d'oxyde ; l'électrolyte est une solution de soude Prolabo RP dont la concentration est au maximum égale à 1 %. Les expériences étant longues, chaque jour le niveau initial de l'électrolyte est rétabli à l'aide d'eau distillée, en même temps qu'une agitation manuelle douce égalise la concentration de soude dans les deux compartiments anodique et cathodique.

Nous n'avons pas pris de précautions particulières pour soustraire l'électrolyte au contact de l'atmosphère. En effet, le dégagement d'oxygène à l'anode contribue plus que la présence de l'air à la dissolution de ce gaz dans l'électrolyte. L'expérience montre que sa diffusion vers le compartiment cathodique n'augmente par les erreurs faites sur la détermination du rendement faradique. Quant à la carbonatation de l'électrolyte, elle ne modifie pas la nature des ions déchargés à la cathode.

- CHAPITRE I -

OXYDE MAGNETIQUE PREPARE A PARTIR DE FeSO_4
PRECIPITE PAR NH_4OH

La plus grande partie de nos recherches a été consacrée à l'étude des traitements de cet oxyde, les résultats seront exposés d'après le plan suivant :

ETUDE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS VIDE

A. ETUDE DU DEGAGEMENT GAZEUX EN FONCTION DE LA TEMPERATURE :

- I. Température linéairement croissante ($100^\circ/\text{heure}$)
- II. Importance de la valeur critique : 570°C
- III. Interprétation des résultats
- IV. Reproductibilité des expériences

B. ADDITION ARTIFICIELLE d'IMPURETES :

- I. Sulfate d'ammonium
- II. Sulfate ferrique
- III. Soufre
- IV. Sulfure de fer

INFLUENCE D'UNE LEGERE REDUCTION PREALABLE

1. Influence de la quantité d'hydrogène
2. Influence de la température du traitement
3. Influence de la durée du traitement
4. Influence de la nature de l'agent réducteur

- ETUDE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS VIDE -

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, l'oxyde magnétique ainsi préparé est réductible sur cathode, à la température ambiante, à condition d'avoir été préalablement chauffé sous vide entre-tenu à une température supérieure à la valeur critique de 570°C . La réduction est d'autant plus facile que cette température θ est plus voisine de 570°C et la durée du traitement thermique plus longue. Essayons de déterminer le processus par lequel un tel traitement agit sur l'oxyde Fe_3O_4 .

La première constatation est que la température critique égale à 570°C correspond au point de Curie de la magnétite ; l'étude physico-chimique des transformations (qui en caractérisent le passage) montre qu'il n'est pas possible de retenir l'hypothèse suivant laquelle une modification profonde de la magnétite pourrait apparaître au-dessus de 570°C et se maintenir après un retour à l'ambiante. C'est d'ailleurs ce que confirment les tentatives faites (18) pour mettre en évidence une différence autre que la réductibilité électrolytique entre deux échantillons provenant d'une même souche, l'un étant traité et l'autre ne l'étant pas : la composition est la même, les diagrammes radiocristallographiques sont identiques et conformes au spectre classique, les réactivités vis-à-vis de l'oxygène et de l'hydrogène moléculaire ainsi que de l'acide sulfurique mettent en jeu des vitesses de réaction très voisines.

Nous avons alors envisagé une réaction qui ne se produirait qu'à une température supérieure à 570°C . Cette éventualité résultait d'une observation faite au cours de plusieurs chauffages sous vide : une très légère augmentation de pression (indiquée par la jauge de MacLeod) semblait être le signe d'un dégagement de gaz extrêmement faible. C'est dans le but de prouver son existence et de déterminer sa nature que nous avons entrepris la construction de l'appareil déjà décrit (fig. 2 p. 13)

Lorsque le fait a été vérifié, nous avons systématiquement étudié au cours des traitements thermiques, les gaz dégagés par l'oxyde magnétique (35). Leur volume est enregistré en fonction de la température et ils sont ensuite recueillis, portés sur la cuve à mercure et analysés ; les réactifs toujours employés en petite quantité se succèdent dans un ordre logique :

- Eau pure (1 ml H_2O absorbe 47 ml SO_2)
- Potasse (2 ml KOH absorbe 40 ml CO_2)
- Chlorure chromeux pour l'oxygène, et chlorure cuivreux ammoniacal pour l'oxyde de carbone. Ces deux derniers essais étant pratiqués à titre de vérification.

A. ETUDE DU DEGAGEMENT GAZEUX -

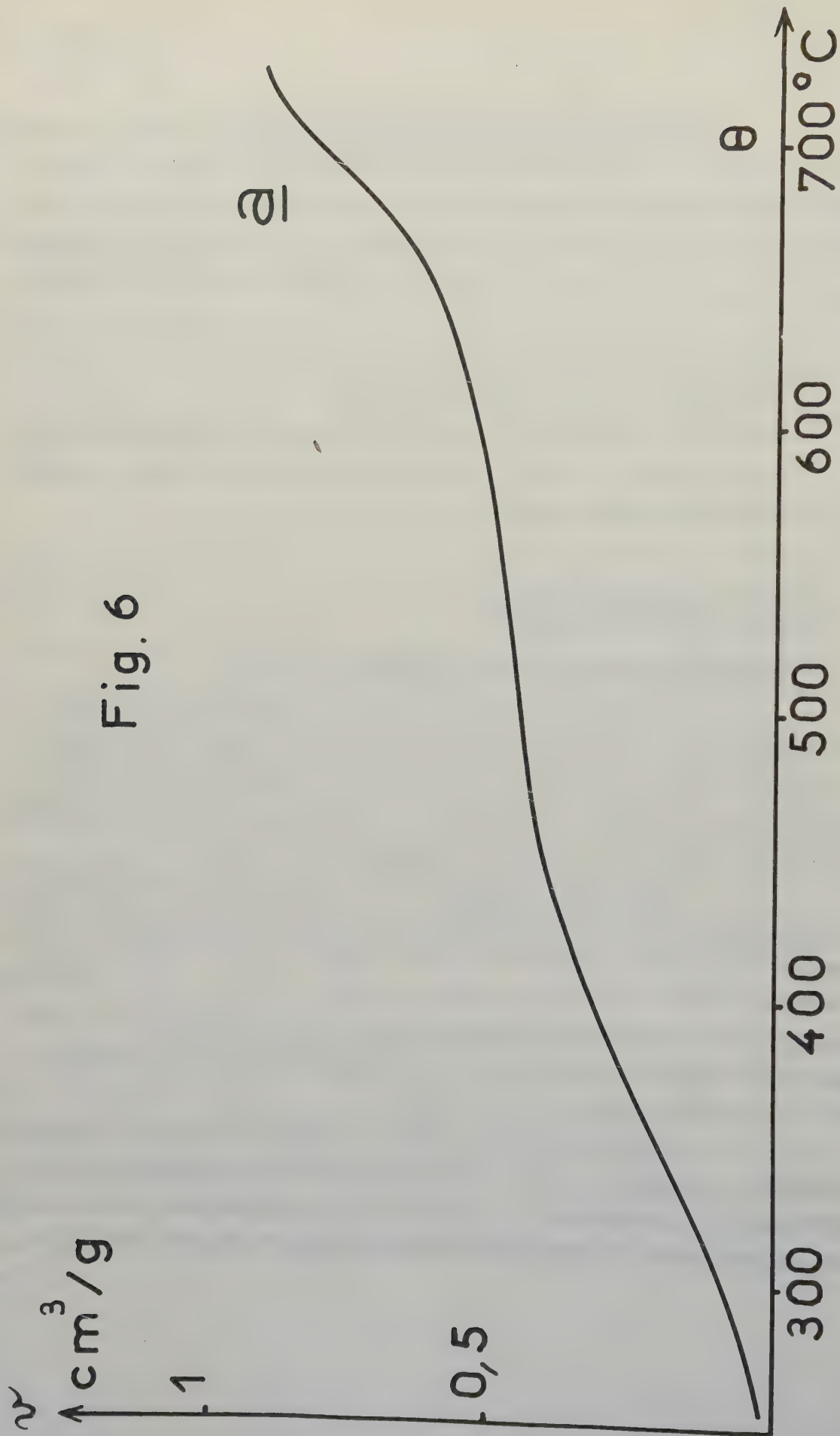
I. Température linéairement croissante (100°/heure)

La figure 6 reproduit l'un des enregistrements obtenus : les températures sont portées en abscisses et les volumes en ordonnées, ils sont exprimés en cm^3 de gaz recueilli par gramme d'oxyde traité. L'allure de la courbe a représentant le volume de gaz dégagés en fonction de la température montre que deux réactions se succèdent.

La première commence à 200°C environ, sa vitesse passe par un maximum (peu accentué) vers 365°C. Entre 450°C et 570°C, le dégagement gazeux décroît très notablement, il est presque nul dans certains cas. A partir de 570°C ($\pm 5^\circ C$), la seconde réaction s'amorce, d'abord lentement, puis la vitesse augmente rapidement jusqu'à 700°C environ. Le dégagement continue ensuite à se manifester jusqu'à des températures supérieures à 1000°C, il a été suivi jusqu'à 1250°C.

L'analyse montre que les gaz dégagés au cours de ces deux réactions successives sont de compositions différentes (tableau 3). Entre 200°C et 570°C, le mélange est constitué de gaz carbonique, d'une quantité plus faible de gaz sulfureux et de traces d'autres gaz non identifiés.

Fig. 6



Au-dessus de 570°C , c'est le gaz sulfureux qui constitue la portion principale du dégagement. Pour des valeurs encore plus élevées de la température et jusqu'à 1000°C , il y a toujours prédominance du gaz sulfureux, mais à partir de cette température, de l'oxygène apparaît en quantité croissante. En fin de traitement, le diagramme X de la magnétite est classique.

II. Importance de la valeur critique : 570°C

La figure 7 représente deux enregistrements réalisés dans des conditions identiques aux précédentes, mais avec cette différence qu'après une croissance linéaire, la température est maintenue constante à une valeur θ pendant plusieurs heures.

L'enregistrement b représenté par la courbe en traits interrompus correspond à $\theta = 558^{\circ}\text{C}$; pendant la durée du traitement isotherme (deux heures), le dégagement gazeux est pratiquement insignifiant. Il n'en n'est plus de même lorsque la température croît jusqu'à $\theta = 590^{\circ}\text{C}$, la courbe en trait plein a' représente un enregistrement à peu près analogue à celui que l'on obtiendrait si la loi de chauffe n'avait pas été interrompue (courbe a, fig. 6). La seconde réaction dont il vient d'être question au paragraphe précédent ne peut donc avoir lieu qu'à des températures supérieures à 570°C . Il n'est pas possible d'établir une différence tangible dans la composition en Fe^{3+} et Fe^{2+} des magnétites ayant subi ces traitements a' et b ; les diagrammes X sont identiques et conformes au spectre classique.

III. Interprétation des résultats -

La magnétite qui a subi le traitement a' est ensuite réductible sur cathode, alors que l'autre (b) ne l'est pas. La seconde réaction est donc indispensable à l'acquisition de cette propriété ; elle se traduit, comme la première, par un dégagement gazeux ; dans les deux cas, on peut envisager l'existence de réactions, en phase solide entre la magnétite et les impuretés sulfurées et carbonées fixées au moment de sa préparation.

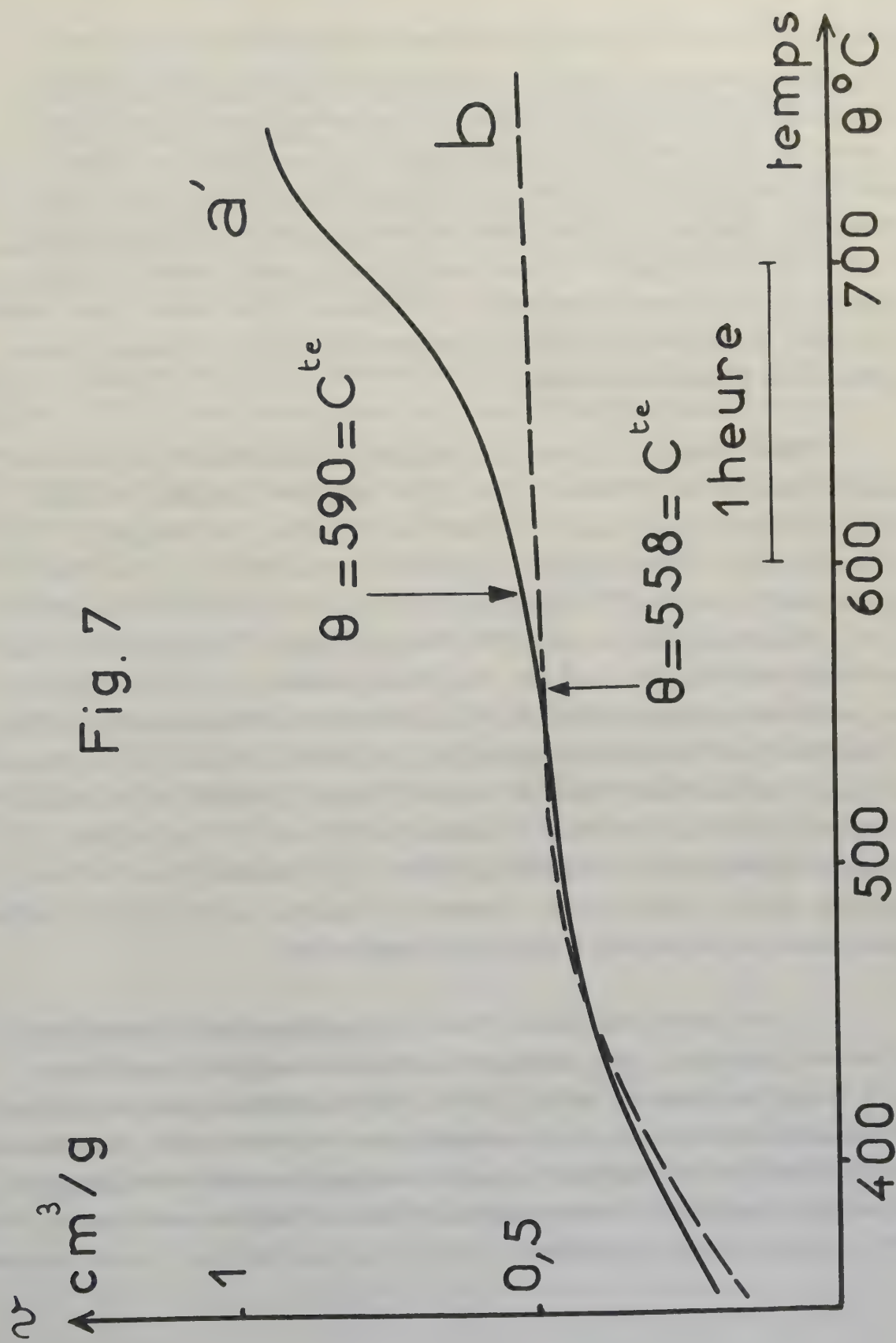
- TABLEAU 3 -

N°	POIDS	G A Z D E G A G E S (# TPN)			
		entre 200 et 570°C		entre 570 et 800°C	
		Volume	Analyse	Volume	Analyse
13	6 g	7,5 cm ³	11% SO ₂ 78% CO ₂	1 cm ³	70% SO ₂ 25% CO ₂
16	6	5	8% SO ₂ 80% CO ₂	2,8	64% SO ₂ 25% CO ₂
16	10	3,8	34% SO ₂ 65% CO ₂	4,4	90% SO ₂ 8% CO ₂
23	8	3	33% SO ₂ 60% CO ₂	3,7	81% SO ₂ 16% CO ₂
28	8	3,9	25% SO ₂ 65% CO ₂	2	75% SO ₂ 15% CO ₂

(1)

(1) G A Z D E G A G E S (suite du N° 16)

entre 800 et 1000°C pendant 3 heures		à 1000°C pendant 13 heures		entre 1000 et 1250°C pendant 8 heures		à 1250°C pendant 40 heures	
Volume	Analyse	Volume	Analyse	Volume	Analyse	Volume	Analyse
4 cm ³	65% SO ₂ 10% CO ₂	16,5	49% SO ₂ 13% CO ₂ 32% O ₂	12,7	16% SO ₂ 2% CO ₂ 74% O ₂	18	27% SO ₂ 7% CO ₂ 55% O ₂



En effet, ces impuretés sont les seules, susceptibles de réagir avec Fe_3O_4 , qui peuvent être prises en considération puisque nous disposons d'un appareil rigoureusement étanche, ne comportant que des surfaces de verre Pyrex ou de silice transparente. De plus, grâce à un piège à paroi froide (fig. 2 p. 13), aucune substance volatile provenant de la graisse des rodages et des robinets ne peut arriver jusqu'à la portion du tube laboratoire portée à haute température ; nous l'avons vérifié en laissant fonctionner l'appareil à vide pendant deux jours : nous aurons d'ailleurs l'occasion de constater que certains oxydes ne donnent pratiquement lieu à aucun dégagement.

Les produits utilisés pour préparer l'oxyde magnétique sont des produits commerciaux référencés "pur, pour analyse" (Prolabo, Billault, Merck). Si l'origine du soufre ne pose pas, a priori, de problème en ce qui concerne les souches obtenues à partir d'un sulfate, il n'en n'est pas de même du carbone. L'expérience montre que la quantité d'impuretés (S et C) contenues dans la magnétite est pratiquement indépendante de la provenance des produits utilisés. Les renseignements que nous ont donnés les fournisseurs sont comparables, ils indiquent que l'ammoniaque contient de faibles traces de produits organiques. Absorbés au moment de la précipitation, ils pourraient ensuite réduire l'oxyde au moment du traitement thermique, principalement dans l'intervalle 200 - 500°C. La présence de traces de carbonate dans l'ammoniaque doit être également prise en considération, mais il semble que le carbonate d'ammonium (s'il est sous cette forme) doive se décomposer à plus basse température.

Il est encore difficile d'établir les raisons pour lesquelles la seconde réaction ne peut avoir lieu qu'à une température supérieure ou, à la limite, presque égale à 570°C. Cette valeur critique coïncide avec le point de Curie de l'oxyde magnétique ; nous avons dit que l'influence bénéfique du traitement ne peut pas être la conséquence directe du passage du point de Curie, essayons de voir si elle ne peut pas en être une conséquence secondaire.

Forestier a montré que la réactivité chimique de la magnétite (36) et d'autres corps ferromagnétiques (37) (38) augmente lorsque la température atteint une telle valeur. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la seconde réaction est une conséquence du passage du point de Curie, elle mettrait surtout en jeu l'oxyde magnétique et une impureté sulfurée. Nous reprendrons ce point ultérieurement.

Remarque : Indépendamment de l'intervalle de température qui nous intéresse (200 - 800°C) deux échantillons provenant d'une même souche (N°16) ont été portés à des températures beaucoup élevées ; les résultats sont décrits dans le tableau 3. La présence de l'oxygène qui apparaît à partir de 1000°C ne peut pas être due à une dissociation de l'oxyde, en effet, la bibliographie (39) indique pour la tension de dissociation de Fe_3O_4 des valeurs très faibles, de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-14} atmosphère pour une température égale à 1000°C. Quant à une désorption, on explique mal la raison pour laquelle cet oxygène ne réagirait pas à une température plus basse avec la magnétite pour augmenter le degré d'oxydation du fer. Nous n'avons pas cherché à mieux connaître l'origine de ce dégagement puisqu'il se manifeste à des températures situées hors de l'intervalle utile. Une chose est néanmoins certaine, après le long chauffage qui a entraîné ce départ d'oxygène, le diagramme X du produit final est toujours identique à celui de la magnétite.

IV. Reproductibilité des expériences

La réductibilité sur cathode de l'oxyde magnétique est donc étroitement liée aux impuretés qu'il contient. Il est évident que leur concentration et même peut-être leur nature ne pourront que difficilement être reproductibles d'une préparation à l'autre (tableau 1 p.11), c'est pourquoi nous n'avons comparé que les résultats d'études systématiques poursuivies autant que possible sur une même souche.

Parmi toutes les magnétites obtenues à partir du sulfate ferreux précipité par l'ammoniaque, trois préparations (17, 19, 21) ont présenté des propriétés particulières qui se manifestent par l'obtention d'une réductibilité sur cathode après un traitement semblable au traitement classique (défini au début de ce chapitre p.24) mais effectué à une température qui peut être inférieure à 570°C. Essayons d'en déterminer les raisons.

Etude d'un cas particulier -

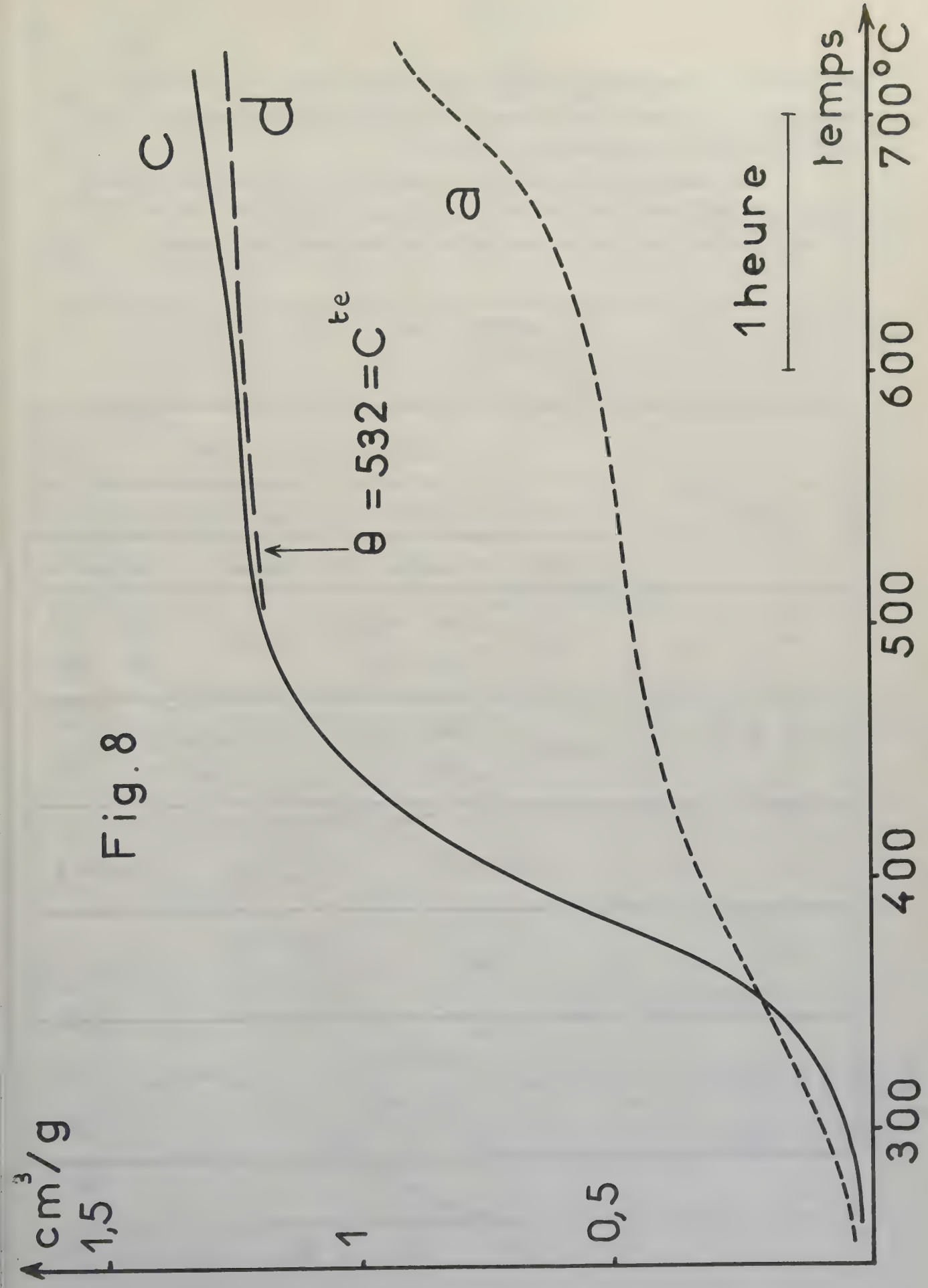
1) Dégagement gazeux, analyse - La courbe c (fig. 8) représente l'enregistrement du volume des gaz émis par l'oxyde porté à une température linéairement croissante en fonction du temps (100°/heure). Contrairement aux courbes tracées antérieurement (fig. 6), c ne présente pratiquement pas de palier. Le dégagement débute à 200°C et croît rapidement à partir de 300°C jusqu'à 450°C environ. Il est ensuite très faible et se poursuit jusqu'aux températures élevées ; certains enregistrements tels que c présentent, mais de façon très atténuée, la présence de la seconde réaction qui se manifeste au-dessus de 570°C.

L'enregistrement d est réalisé dans des conditions identiques, mais lorsque la valeur de 532°C est atteinte, la température est maintenue constante pendant 3 heures. Comme nous pouvions le prévoir, ce changement est pratiquement sans effet sur le dégagement gazeux puisque l'importance de la seconde réaction est négligeable.

L'analyse des gaz dégagés conduit aux résultats consignés dans le tableau 4. La comparaison avec les valeurs correspondant au cas général (tableau 3) montre qu'à basse température (200 à 570°C) le dégagement est beaucoup plus important surtout pour le gaz sulfureux. Comme nous l'avons signalé, le traitement correspondant à la courbe d confère aux magnétites 17, 19, ou 21 la possibilité d'être réduites par électrolyse. Comparons les comportements cathodiques de ces oxydes avec celui d'un échantillon traité de façon classique.

2) Réduction électrolytique - la figure 9 rassemble les courbes représentant la valeur de rendement faradique en fonction de la durée de séjour sur cathode pour des traitements de 6 heures à deux températures différentes :

Fig. 8



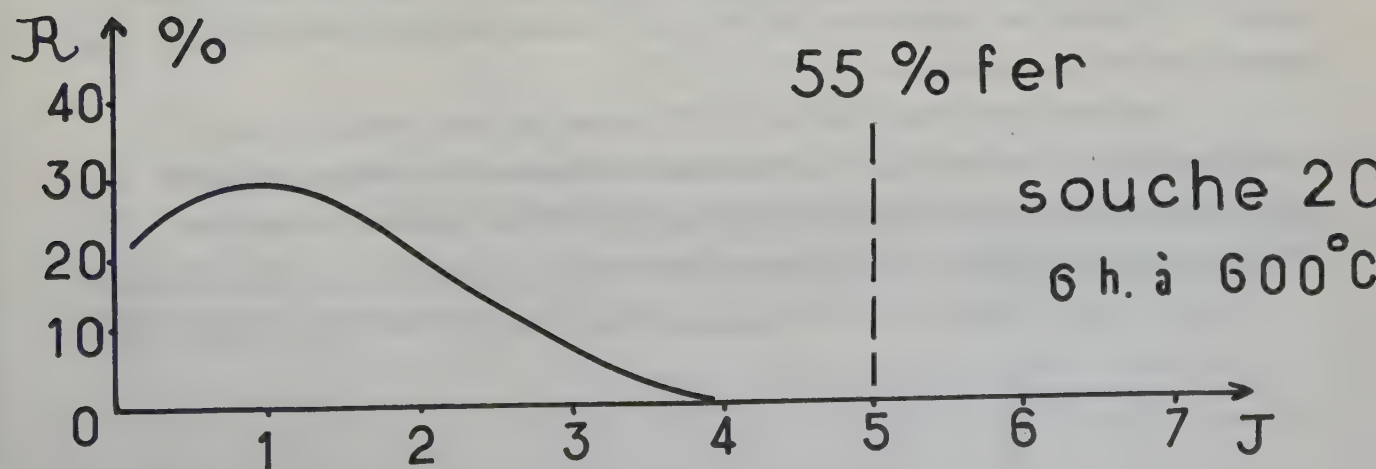
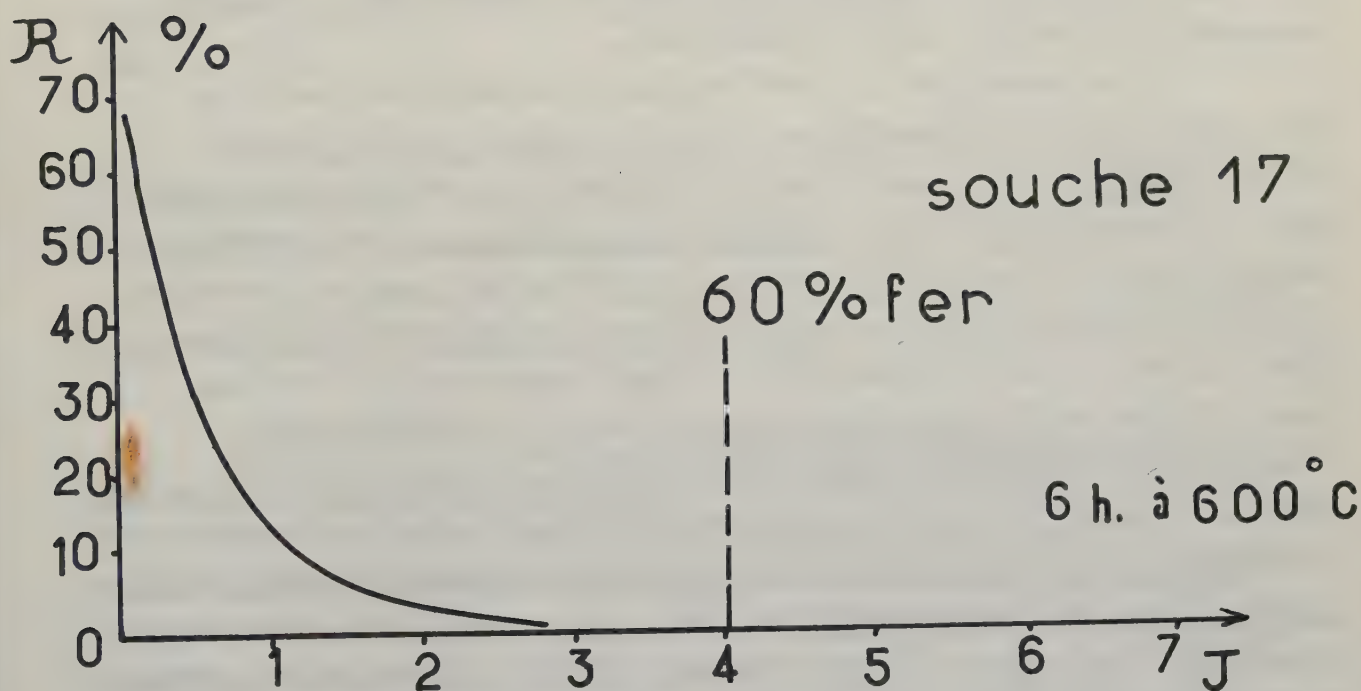
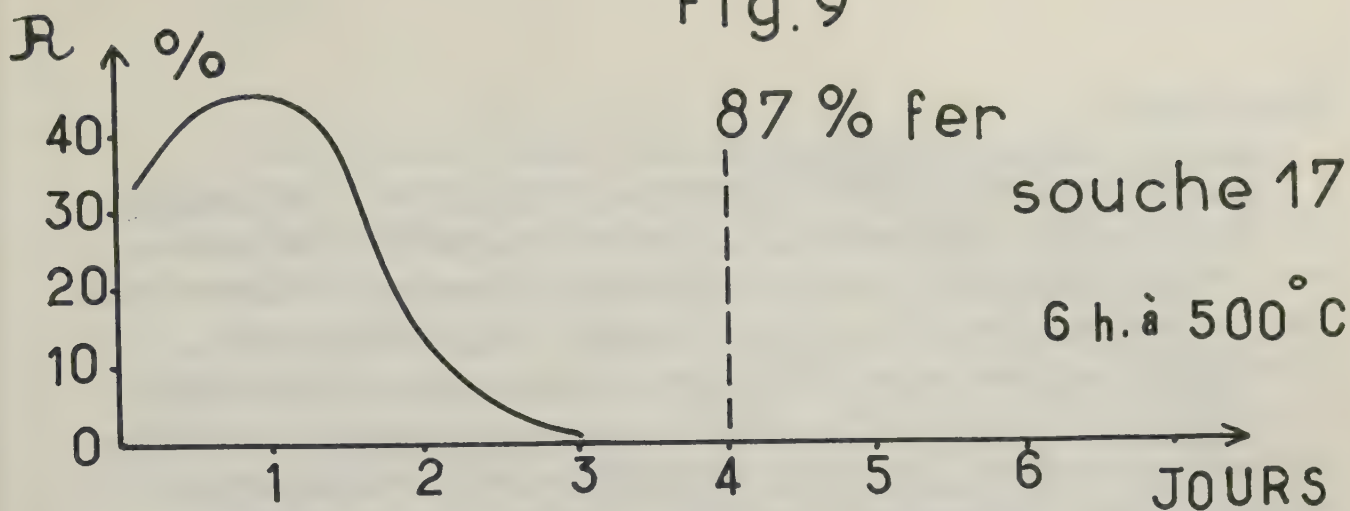
500 et 600°C. Les résultats obtenus à partir des souches 19 et 21 sont identiques à ceux que donne la souche 17 tandis que 20 correspond à une magnétite dont le comportement est normal.

La comparaison de ces courbes montre que la réduction électrolytique est meilleure pour les échantillons particuliers 17, 19, et 21, et ceci d'autant plus que la température de traitement est faible.

- TABLEAU 4 -

N°	Poids	G A Z D E G A G E S (# TPN)			
		entre 200 et 570°C		entre 570 et 750°C	
		Volume	Analyse	Volume	Analyse
17	6 g	10 cm ³	48% SO ₂ 45% CO ₂	2 cm ³	50% SO ₂ 50% CO ₂
19	"	8,2 cm ³	40% SO ₂ 55% CO ₂	Courbe <u>d</u> (fig. 8)	
19	"	8,3 cm ³		51% SO ₂ 44% CO ₂	Courbe <u>c</u>
21	2	5 cm ³		45% SO ₂ 50% CO ₂	
21	4	10,5 cm ³	45% SO ₂ 50% CO ₂		

Fig. 9



Interprétation -

L'étude des gaz dégagés (Tableau 4) donne un début d'explication à ce cas particulier : la quantité et la nature des impuretés contenues dans l'oxyde initial sont telles que l'avancement nécessaire de la réaction chimique (envisagée entre Fe_3O_4 et ses impuretés) qui, habituellement n'est atteint qu'au-dessus de 570°C , l'est ici bien avant. En se reportant à ce tableau, on constate que la quantité de gaz émis entre 200 et 570°C est égale ou supérieure à celle qui correspond aux autres échantillons (tableau 3) pour l'intervalle $200 - 800^\circ\text{C}$, et les deux gaz CO_2 et SO_2 sont émis en même temps. Les deux réactions, successives dans le cas des magnétites habituelles, sont ici simultanées.

Il ne semble pas que cette réactivité anormale soit due à une plus grande teneur en impuretés, en effet, le tableau 1 (p.¹¹) montre que leur concentration globale (soufre et carbone) est du même ordre que pour les autres échantillons préparés de façon identique. Deux hypothèses peuvent alors être envisagées : ou bien l'oxyde présente une particularité, ou bien les impuretés sont de nature différente. Etant donné les précautions prises lors de la préparation de l'oxyde magnétique, la seule particularité que nous ayons envisagée est un écart à la stoechiométrie. Bien que l'analyse conduise à une valeur correcte du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour les souches 17, 19, et 21, nous avons pensé qu'il était intéressant de déterminer l'influence d'écarts à la stoechiométrie sur la réductibilité électrolytique de l'oxyde magnétique. Nous avons procédé à des oxydations progressives de la souche 21 par chauffage à l'étuve, faisant ainsi passer en 8 expériences le taux de Fe^{3+} de 69,4 % (valeur initiale) à 75 %. Après analyse, l'échantillon partiellement oxydé est soumis à un traitement sous vide de 6 heures à 550°C , au cours duquel la portion d'oxyde ferrique γ (formée à l'étuve) se transforme en $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$. Après refroidissement le produit est mis sur cathode.

Les résultats montrent qu'il n'y a pas de taux critique en Fe^{3+} à partir duquel la réductibilité s'annule. Le rendement faradique décroît avec l'augmentation du degré d'oxydation, la durée de réduction est plus longue et le taux final de fer obtenu diminue.

Dans d'autres essais, nous avons augmenté d'une façon différente le taux en Fe^{3+} : 10 % puis 20% d'une magnétite préparée depuis longtemps (contenant donc, par rapport à la stoechiométrie normale, un très faible excès de Fe^{3+}) : ont été ajoutés à deux échantillons de la souche 17. Ces deux mélanges subissent ensuite le traitement thermique sous vide de 6 heures à 500°C , conditions dans lesquelles l'oxyde 17, seul, devient réductible. Le premier mélange (N° 17 : 90 %) est réductible sur cathode et permet d'obtenir 84 % de fer après 6 jours, le second (N° 17 : 80%) est totalement irréductible : le passage de la réductibilité à l'irréductibilité est brutal mais ce n'est pas la première fois que ce fait est constaté (18).

Ces deux séries d'expériences nous permettent de constater que la stoechiométrie de l'oxyde magnétique n'a pas d'influence directe sur sa réductibilité cathodique et que le caractère particulier des N°s 17, 19, et 21 est probablement dû à une différence dans la nature des impuretés contenues, ou dans la répartition de celles-ci à l'intérieur de l'oxyde.

Nous avons donc essayé de préparer une magnétite plus pure sans changer les produits initiaux utilisés : pour cela l'ammoniac a été introduit à l'état gazeux pour précipiter l'hydroxyde ferreux à partir du sulfate (appareil représenté sur la figure 1). La solution d'ammoniaque utilisée pour entraîner NH_3 au moyen d'un courant d'azote avait été préalablement additionnée d'une petite quantité de sulfate ferreux dans le but de provoquer un précipité susceptible d'absorber les impuretés indésirables. La magnétite obtenue (N° 28) est identique aux souches autres que 17, 19; et 21, et l'étude des traitements thermiques conduit à des résultats analogues.

Sans qu'il soit possible de déterminer le rôle propre à la magnétite, ce chapitre montre que l'influence bénéfique des traitements thermiques sous vide est la conséquence d'une réaction en phase solide qui met en jeu les impuretés contenues dans l'oxyde initial. C'est pourquoi nous allons

continuer cette étude en cherchant à caractériser les incidences de l'addition systématique de corps susceptibles d'être fixés sur l'oxyde magnétique préparé à partir du sulfate ferreux et de l'ammoniaque.

B. ADDITION ARTIFICIELLE D'IMPURETES -

Il faut préalablement remarquer que l'addition, d'ailleurs infructueuse, de petites quantités d'oxydes correspondant à des métaux dont la surtension est élevée, a déjà été essayée (18) ; étant donné le but de cette étude, nous limiterons les corps ajoutés aux seules substances pouvant provenir directement ou indirectement de la préparation utilisée. Les paragraphes précédents ont montré l'importance jouée par des composés sulfurés de nature inconnue. Au moment de leur formation, l'hydroxyde ferreux puis l'oxyde magnétique baignent dans une eau-mère contenant le sulfate ferreux qui n'a pas encore réagi, l'ammoniaque, le sulfate d'ammonium formé et les impuretés contenues dans les produits initiaux, en particulier dans l'ammoniaque qui est en excès.

Lors du traitement thermique, les traces de produits organiques (NH_4OH) que nous avons signalés plus haut peuvent réagir avec le ou les sulfates pour donner des sulfures. C'est pourquoi l'étude systématique que nous allons entreprendre concernera les additions successives de :

- I. Sulfate d'ammonium
- II. Sulfate ferrique
- III. Soufre
- IV. Sulfure de fer

Le sulfate ferrique a été utilisé pour éviter les précautions, a priori inutiles, qu'aurait demandé le sulfate ferreux. Quant au soufre, nous avons pensé qu'il était logique de le faire figurer parmi ces essais.

I Sulfate d'ammonium -

L'addition de sulfate d'ammonium anhydre (R.P. Prolabo) à la magnétite N° 20 (cf. Tableau 1) est réalisée par simple mélange au mortier. Deux expériences ont été faites dans des conditions différentes :

- a) Le mélange -magnétite N° 20 + 1 % $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ - est introduit dans une ampoule de verre et maintenu 3 heures sous vide. Après scellage, celle-ci est portée à 400°C pendant 2 heures. Une fois refroidie, elle est ouverte sous azote et le produit placé sur cathode : le rendement faradique est nul pendant 7 jours et aucune réduction n'est décelable à l'analyse.
- b) Un autre mélange -magnétite N° 20 + 10 % $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ - est traité sous vide entretenu, 6 heures à 450°C. Le dégagement gazeux, rapide et abondant, n'est pas facile à enregistrer. Sur cathode, le résultat est identique au précédent : (R = 0, Fe = 0).

Nous n'avons pas étudié de traitements effectués à des températures supérieures, ils seraient équivalents à une expérience faite en l'absence de sulfate d'ammonium puisque celui-ci est entièrement décomposé avant 500°C.

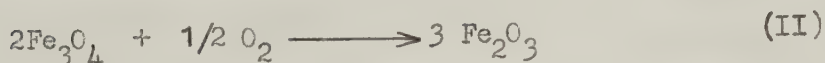
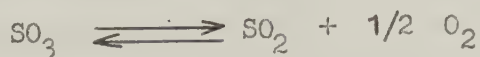
II. Sulfate ferrique -

Après addition de 1 % de sulfate ferrique anhydre (R.P. Prolabo) à la souche N° 28, le mélange est traité sous vide entretenu dans des conditions expérimentales identiques à celles du chapitre précédent (p 27) : température linéairement croissante (100°/heure) et enregistrement du volume des gaz émis au cours du traitement. La courbe obtenue a une allure analogue à celle représentée sur la figure (6) : deux réactions se succèdent, la première située entre 200 et 580°C, et la seconde au-dessus de 620°C. L'analyse montre que les gaz dégagés sont constitués par un mélange de gaz sulfureux et de gaz carbonique, le gaz sulfureux constituant la portion principale du dégagement pour les deux réactions :

- TABEAU 5 -

- G A Z D E G A G E S -					
Entre 200°C et 570°C			Entre 570°C et 750°C		
Volume	:	Analyse	Volume	:	Analyse
3,5 cm ³	:	66 % SO ₂	1,5 cm ³	:	80 % SO ₂
	:	33 % CO ₂		:	15 % CO ₂
	:			:	

Cet excès de gaz sulfureux est dû à la décomposition du sulfate ferrique :



L'oxyde ferrique qui apparait (I) sous forme de taches rougeâtres à la surface de l'échantillon, provient aussi de l'oxydation de la magnétite par l'oxygène (II).

Sur cathode, la magnétite est réduite en partie mais le résultat final est inférieur à celui qu'aurait donné le même traitement sans addition de sulfate ferrique: le rendement faradique est presque nul pendant toute la durée de l'électrolyse et le taux de fer obtenu est égal à 34 %.

III Soufre -

Le mélange magnétite-soufre en fleur (R.P. Prolabo) est finement broyé au mortier de façon à le rendre aussi homogène que possible. Plusieurs expériences ont été réalisées ; à l'exception d'une seule, la première, elles ont été faites à des températures croissantes en tube scellé à cause de la volatilité du corps ajouté.

- Le mélange : Souche N° 20 + 1 % S, est traité 5 heures à 450°C sous vide entretenu. Mais, au cours de l'expérience, le soufre dont la tension de vapeur est importante à cette température (P.E. 444 °C), vient en partie se condenser sur les parois froides du tube. Après refroidissement, la magnétite est placée sur cathode : le rendement faradique est faible (maximum atteint 12 %) et irrégulier, cependant l'analyse chimique en fin de réduction indique un taux de fer égal à 54% au bout de 6 jours.

Pour éviter le départ du soufre au cours de l'essai lors des expériences suivantes, le mélange est placé dans une ampoule de pyrex scellée sous vide et portée à la température choisie pendant 20 heures. Le produit est ensuite mis sur cathode, le Tableau 6 rassemble les résultats obtenus :

- TABLEAU 6 -

SOUCHE N°	SOUFRE %	TRAITEMENT	REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
			R maximum	Durée Jours	Fer obtenu
20	1	20 h à 400° C	38 %	8 j	20 %
28	0,3	" à 540° C	40	6	26
28	1	" à 630° C	57	6	32

Ces traitements n'apportent pas de modification au diagramme X de l'oxyde magnétique.

Avant d'envisager l'addition d'un autre corps, faisons le bilan de ces trois essais. L'addition de sulfate d'ammonium est sans effet. La présence de sulfate ferrique tend à abaisser la réductibilité cathodique de l'oxyde traité au-dessus de 570°C, cette diminution de réactivité étant probablement due à l'apport de Fe_2O_3 irréductible provenant de la décomposition du $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Parmi les corps ajoutés, il n'y a donc que le soufre qui ait une influence bénéfique sur le comportement cathodique de l'oxyde magnétique et, constatation importante, la température de traitement peut être inférieure à 570°C. Malheureusement, toute expérimentation précise est impossible sous vide entretenu, une grande partie de cet élément distille vers les portions froides du tube

laboratoire et, en tube scellé, la détermination (après traitement) de la nature et de la quantité du sulfure formé serait difficile. La formation de sulfure de fer étant probable, nous avons préféré ajouter directement ce composé non volatil à différents échantillons d'oxyde magnétique.

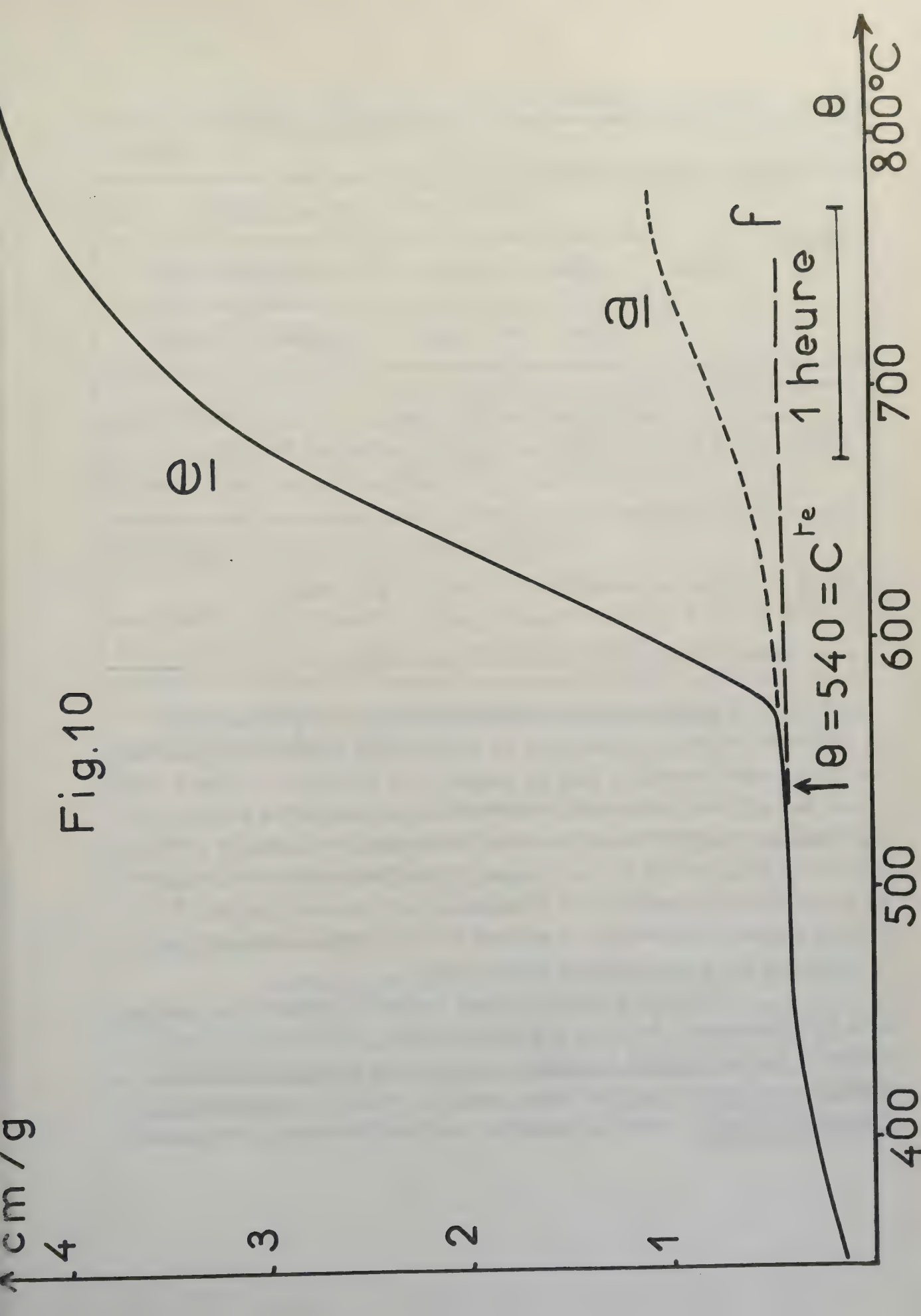
IV Addition de sulfure de fer -

Le monosulfure de fer (R.P. Prolabo en cylindres) est finement broyé au mortier, tamisé ($\phi < 40 \mu$), et conservé à l'abri de l'air. Il contient des quantités notables d'impuretés : 40% d'oxyde magnétique et 10 % de fer ; comme nous le verrons au chapitre suivant, ce dernier est sans influence sur le comportement cathodique de la magnétite. Nous avons vérifié la teneur en soufre de ce sulfure, l'analyse montre qu'elle est égale à 25 % ce qui est en assez bon accord avec les spécifications du fournisseur (FeS 75 %). Toutes les concentrations que nous allons mentionner sont corrigées et représentent la teneur réelle en FeS pur.

1. Etude du dégagement gazeux -

a) Température linéairement croissante (100°/heure)

Le mélange -souche N° 23 + 0,75 % FeS- soigneusement homogénéisé, est traité dans des conditions expérimentales identiques aux précédentes (p. 25), tandis que le volume des gaz émis est enregistré en fonction du temps. La courbe e représentée sur la figure 10 reproduit l'un des enregistrements obtenus. L'allure de e montre que deux réactions se succèdent. La première commence à 200°C environ, sa vitesse passe par un maximum aux environs de 360°C. Entre 450°C et 570°C, le dégagement gazeux décroît, et devient très faible. A partir de 570°C ($\pm 2^\circ$) la seconde réaction s'amorce très rapidement pour atteindre presque immédiatement la vitesse maximale et se poursuit jusqu'à des températures élevées : 700 à 800°C selon les souches utilisées. Entre 200 et 570°C, le dégagement gazeux est identique au point de vue volume et composition à celui qui serait émis par la magnétite N° 23 sans adjonction de sulfure de fer (Tableau 7). Il n'en n'est plus de même au-dessus de 570°C où le gaz sulfureux en quantité très importante constitue la portion principale du mélange.



- TABLEAU 7 -

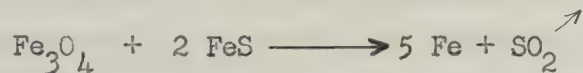
SOUCHE N°	POIDS	G A Z D E G A G E S (# TPN)			
		entre 200 et 570°C		entre 570 et 800°C	
		Volume	Analyse	Volume	Analyse
23 seule	8 g	3 cm ³	33% SO ₂ 60% CO ₂	3,7 cm ³	81% SO ₂ 16% CO ₂
23 + 0,75%FeS	2 g	0,8 cm ³	"	8 cm ³	93% SO ₂ 6% CO ₂

Afin d'essayer de déterminer dans le SO₂ dégagé lors du traitement thermique sous vide, la fraction qui provient des impuretés initialement contenues dans la magnétite et celle qui est due à l'addition de 0,75 % de FeS, nous avons recueilli et analysé la totalité des gaz dégagés entre 570°C et 950°C. Pour 2g du mélange -souche N° 23 + 0,75% FeS- : 9,2 cm³ de SO₂ se dégagent, ils correspondent à 13,1 mg de soufre ; or, la magnétite N° 23 contient initialement (tableau 1) 0,4% de soufre, c'est-à-dire, 8 mg pour les 2 g. utilisés auxquels il faut joindre les 5 mg provenant de FeS ajouté.

Toutes les analyses n'ont pas donné un aussi bon résultat mais la concordance a toujours été satisfaisante. A ce sujet, il faut remarquer que la totalité du soufre contenu n'est presque complètement éliminé sous forme de gaz sulfureux avant 900 ou 1000°C que lorsqu'il y a addition de FeS; quand la magnétite est chauffée seule, le dégagement

de SO_2 est beaucoup plus faible en comparaison des impuretés initialement contenues.

Le bilan précédent nous permet d'envisager les deux réactions simultanées :



A la fin de ce traitement particulier, le spectrogramme X montre, à côté des raies de Fe_3O_4 , la disparition du FeS et l'apparition de l'oxyde ferreux (le sulfure utilisé contient 10 % de fer qui donne également lieu à la formation de FeO au-dessus de 570°C).

b) Importance de la valeur critique : 570°C -

La courbe f (figure 10) représentée en traits interrompus correspond à un traitement du mélange -magnétite N° 23 + 0,75 % FeS- à température constante après que la valeur de 540°C ait été atteinte suivant une fonction linéairement croissante du temps. Cette fois encore, nous constatons que la seconde réaction ne peut avoir lieu qu'à des températures supérieures à 570°C .

Après ces deux traitements classiques (e et f), les diagrammes X sont identiques et conformes au spectre de Fe_3O_4 auquel se superposent les raies de FeS et FeO.

2. Réduction électrolytique -

Après le traitement correspondant à la courbe e l'oxyde magnétique est placé sur cathode : dès le début de la réduction électrolytique, le rendement faradique est maximum ($R = 70\%$) puis il décroît rapidement et s'annule. La réduction de l'oxyde est très rapide et totale : 100 % de fer obtenu au bout de 2 à 3 jours. L'échantillon

traité au-dessous de la valeur critique, c'est-à-dire à 540°C pendant 2 heures (courbe f), est également réductible sur cathode : 60 % de fer après 3 jours.

L'addition de sulfure de fer à l'oxyde magnétique provoque donc un accroissement de l'importance de la seconde réaction qui apparaît dès que la température dépasse la valeur critique de 570°C. L'oxyde acquiert vis-à-vis de l'hydrogène électrolytique une grande réactivité qui commence à se manifester même lorsque la température de recuit est inférieure à 570°C. L'intérêt présenté par ces résultats nous a conduit à étudier systématiquement l'influence de ce composé : quantité de sulfure ajouté, température et durée du traitement.

3. Etude des paramètres caractérisant l'addition de FeS -

Pour une même souche d'oxyde, le tableau 8 donne les résultats de différents traitements.

- pour des températures inférieures à 570°C, l'addition d'une faible quantité de sulfure (0,075 %) est pratiquement sans influence, la magnétite n'est que très difficilement réductible. Il est évident qu'un recuit effectué à une température supérieure à la valeur critique conduirait à de bons résultats.
- Une quantité plus importante de FeS (0,75 %) et une durée de traitement suffisamment longue favorisent la réduction électrolytique et permettent d'obtenir à 540°C après 20 heures un résultat presque aussi satisfaisant que celui du chauffage de 6 heures à 600°C.

La dernière partie du tableau montre que l'addition de quantités de FeS supérieures à 0,75 % continue à améliorer la réactivité sur cathode mais ne présente plus beaucoup d'intérêt étant donné la quantité d'impureté qu'il faut ajouter.

- TABLEAU 8 -

TRAITEMENT (Souche N° 23)			REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
FeS %	Température	Durée	R maximum	Durée jours	Fer obtenu
0,075 %	450° C	20 h	0 %	11 j	0 %
"	540	3	6	8	20
"	"	20	5	10	14
0,75 %	450	2	0	6	0
"	"	6	5	8	5
"	"	20	5	8	50
"	540	2	15	4	60
"	"	6	80	3	62
"	"	20	80	3	97
"	600	6	85	3	99
0	"	"	30	5	55
3,75	450	3	17	7	35
"	"	20	60	4	98
"	540	3	30	4	54
"	"	20	80	2	99

La valeur maximum du rendement faradique R mesurée au cours de la réduction est également mentionnée dans le Tableau 8 ; son évolution en fonction des paramètres étudiés confirme ce qui vient d'être dit.

De toutes les impuretés artificiellement ajoutées, seul, le sulfure de fer joue un rôle important, mais il est encore difficile de déterminer le mécanisme de son action lors d'un traitement thermique sous vide au-dessous ou au-dessus de 570°C . Le sulfure de fer étant électrolytiquement très réductible, on pourrait penser que sa seule présence suffit à faciliter la réduction cathodique ; l'expérience montre qu'il n'en n'est rien, le chauffage préalable du mélange Fe_3O_4 - FeS est indispensable. Cette hypothèse étant éliminée, nous ne pouvons en formuler d'autres pour le moment. Cette question sera reprise plus loin.

4. Remarques -

Influence du vieillissement de l'oxyde magnétique -

Conservée à l'air, la magnétite subit au cours du temps, un vieillissement (18) qui se manifeste par une faible diminution du taux de Fe^{2+} et une décroissance de la réductibilité électrolytique allant jusqu'à son annulation ; cette évolution est due à la formation d'une couche superficielle extrêmement mince d'oxyde ferrique γ irréductible, empêchant toute action de l'hydrogène cathodique.

Un simple broyage au mortier permet de redonner au produit "vieilli" une partie de sa réductibilité en brisant la pellicule de Fe_2O_3 γ . L'influence de ce vieillissement se manifeste également lors de la réaction du sulfure de fer sur l'oxyde magnétique dans les conditions décrites au cours de l'étude du dégagement gazeux en fonction de la température (p.42)

La figure 11 représente deux enregistrements g et h correspondant à une même souche -magnétite N° 23 vieillie + 0,75 % FeS- soumise

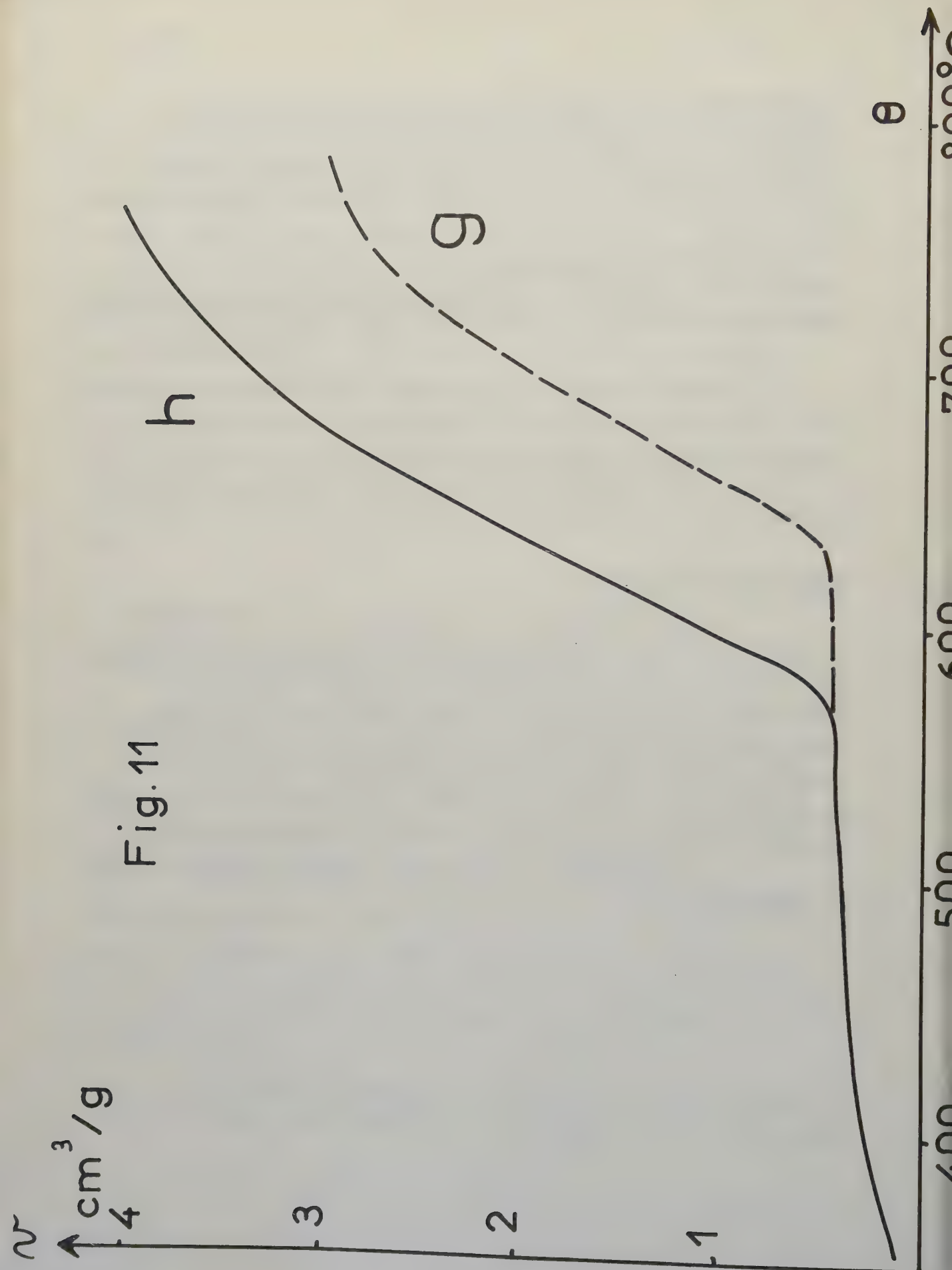
à un traitement en tous points identiques à celui qui a été subi par l'échantillon dont l'évolution a conduit à la courbe e (figure 10). La comparaison des courbes g et e montre que pour la magnétite vieillie la seconde réaction ne débute qu'à 630°C et provoque un dégagement gazeux moins important. L'enregistrement h est effectué à partir du même mélange, mais préalablement broyé au mortier ; il présente une identité totale avec la courbe e c'est-à-dire que l'augmentation brutale de la réactivité coïncide avec le passage de la température égale à 570 (+ 2) °C.

Cette influence du vieillissement a été constatée plusieurs fois, nous avons évidemment pris la précaution de vérifier que le simple mélange sans broyage d'une magnétite fraîchement préparée et de sulfure de fer conduisait aux mêmes résultats (courbe e) que ce même mélange effectué au mortier.

Etude d'un cas particulier -

Lors de l'étude de la reproductibilité des expériences (cf p-31), nous avons signalé le comportement anormal de trois souches (N°s 17, 19, et 21). L'une d'elles (N° 19) mélangée à 0,75 % de FeS a été portée sous vide à des températures linéairement croissantes. L'enregistrement du volume des gaz dégagés conduit, à basse température (<570°C), à une courbe pratiquement superposable à c (fig. 8) mais la réaction de haute température (>570°C), inexistante dans le premier cas (c) se manifeste de façon analogue à celle des autres souches (e)

Le comportement de cette souche 19 est donc normal vis-à-vis de l'addition de FeS.



- INFLUENCE d'une LEGERE REDUCTION PREALABLE -

Dans l'introduction, nous avons rappelé que l'oxyde magnétique obtenu par réduction de l'oxyde ferrique au moyen du mélange hydrogène-vapeur d'eau à 450°C est spontanément réductible sur cathode (18). Cette constatation jointe à des recoupements faits sur un nombre important d'expériences, nous ont conduit à penser que l'intervention d'un processus réducteur au cours de la préparation de la magnétite était déterminante quant à sa réductibilité électrolytique ultérieure (35). Entre autres, une expérience nous a paru significative : un échantillon d'oxyde magnétique fraîchement précipité à partir de sulfate ferreux et d'ammoniaque est soumis à l'action du mélange hydrogène - vapeur d'eau dans les conditions où celui-ci transforme l'oxyde ferrique en oxyde magnétique. Après ce traitement, la magnétite ne présente, par rapport à l'oxyde initial, aucune modification de composition ni de structure (décelable à l'analyse courante) mais l'expérience montre qu'elle est devenue réductible sur cathode. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude systématique de l'influence d'une réduction préalable très limitée quant à son importance, sur le comportement ultérieur de la magnétite vis-à-vis de l'hydrogène électrolytique. Les expériences ont été réalisées dans l'appareil déjà décrit (fig. 2 p 13)

Après avoir porté le produit pendant 3 heures sous vide entretenu à la température choisie, le tube T est isolé et mis en communication avec le ballon rempli d'une quantité connue d'hydrogène. Par l'intermédiaire du robinet 1 le manomètre L permet de suivre le déroulement de la réaction en enregistrant la diminution de pression en fonction du temps. Une fois la durée du traitement écoulée, le four est déplacé puis le tube T refroidi et rempli d'azote. Un échantillon est alors prélevé pour déterminer le cristallogramme X de la magnétite qui est placée sur cathode.

La quantité d'hydrogène mise en oeuvre sera toujours représentée par la proportion (%) de magnétite qui serait totalement réduite à l'état de fer si la réaction se déroulait suivant :



Cette quantité indépendante du poids de l'oxyde traité sera notée $\text{H}_2 \equiv$

Etudions systématiquement l'influence des différents paramètres caractérisant ce traitement préalable légèrement réducteur : quantité d'hydrogène, température et durée du traitement, nature de l'agent réducteur.

1. Influence de la quantité d'hydrogène -

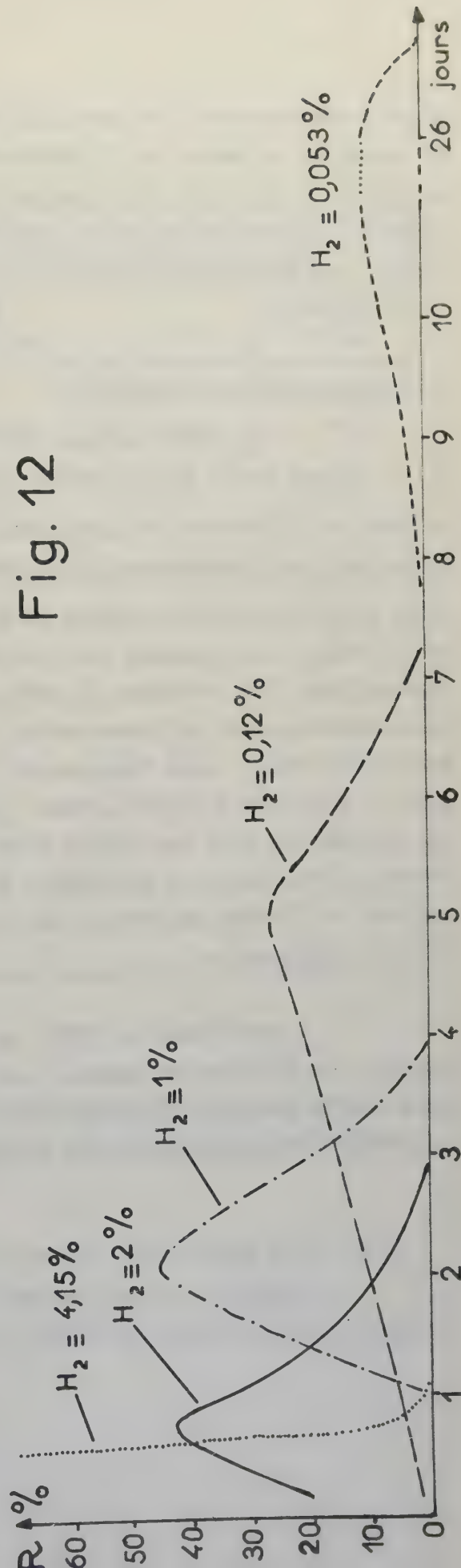
Tous les traitements sont effectués à 450°C pendant 20 heures. La figure 12 montre que la courbe reliant le rendement faradique R de la réduction électrolytique (portée en ordonnées) à la durée du séjour sur cathode (en abscisses) évolue en fonction de la valeur $\text{H}_2 \equiv$ choisie. La réduction cathodique de la magnétite en fer est d'autant plus facile et rapide que le traitement légèrement réducteur préalable a fait intervenir une quantité d'hydrogène plus importante. La réduction finale (le tableau 9 donne les concentrations en fer obtenu) est toujours importante, seule varie la durée nécessaire pour l'atteindre ; 3 jours lorsque la quantité d'hydrogène est équivalente à 2 %, 27 jours lorsqu'elle est équivalente à 0,053 %. Tant que la valeur de $\text{H}_2 \equiv$ reste inférieure à 4%, le diagramme X est toujours conforme au spectre classique de la magnétite.

Remarque -

Toutes les valeurs du taux de fer données dans le Tableau 9 oscillent autour de 80 %, seule la souche N° 20 permet d'obtenir une réduction pratiquement totale. Ce fait est dû à la présence

- TABLEAU 9 -

Souche N°	12	12	7	12	16	14	20	14	11	1	9
H ₂ ≡	0,05%	0,12	0,37	0,56	0,7	1	1	1,2	1,4	2	4,15
Fer obtenu	76%	82	91	75	85	74	96	78	78	85	79



d'une petite quantité d'ions alcalins introduits sous forme de nitrate de potassium au moment de la préparation (cf p. 9) ; à partir de la magnétite N° 20, KNO_3 est remplacé par NH_4NO_3 . Au cours du chapitre relatif à l'utilisation de la soude dans la préparation de l'oxyde magnétique, nous montrerons (p. 70) les raisons pour lesquelles ce changement a été effectué.

2. Influence de la température -

Pour deux valeurs différentes de la quantité d'hydrogène ($H_2 \equiv$) et une durée de traitement constante (20 heures), le tableau 10 montre que l'incidence de ce paramètre reste faible pour les valeurs moyennes de la température (300 à 600°C). L'évolution du rendement faradique R en fonction de la durée du séjour sur cathode est semblable à celle obtenue précédemment pour une même quantité d'hydrogène mise en oeuvre (fig. 12). Au-dessus de 600°C, le frittage de la magnétite peut intervenir mais son influence ne se manifeste que pour des traitements de longue durée à haute température : un échantillon de la souche N° 23 chauffé sous vide à 1250°C pendant plusieurs jours est encore réductible sur cathode (54 % de fer obtenu après 2 jours de réduction). Après retour à l'ambiante, la diminution de la réactivité cathodique due au frittage de l'oxyde magnétique est donc assez faible dans un large intervalle de température.

Au-dessous de 250°C, la vitesse de réaction entre la magnétite et l'hydrogène diminue ; le traitement est alors interrompu avant que la réaction soit complète, ce qui revient à faire décroître la quantité d'hydrogène mise en oeuvre.

- TABLEAU 10 -

SOUCHE N°	TRAITEMENT		REDUCTION ELECTROLYTIQUE			
	H ₂ ≡	Température	R maximum	Durée	Fer obtenu	
16	1 %	300°C	52 %	5 jours	81 %	
20	"	450	60	3 "	96 %	
20	0,5	300	23	5 "	90 %	
16	"	330	20	6 "	76 %	
16	"	390	44	6 "	82 %	
18	"	400	50	7 "	73 %	
18	"	550	44	6 "	67 %	

3. Influence de la durée du traitement -

Les résultats donnés par plusieurs groupes d'expériences réalisées dans les mêmes conditions de température et de réduction (H₂ ≡), sont consignés dans le tableau 11.

Comme pour le cas précédent, l'influence de la durée du traitement ne se manifeste qu'à basse température où la vitesse de réaction est suffisamment lente pour que la réduction puisse être incomplète.

- TABLEAU 11 -

SOUCHE N°	- TRAITEMENT -			REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
	H ₂ ≡	Température	Durée	R maximum	Durée	Fer obtenu
16	0,5 %	200° C	42 h	6 %	6 jours	20 %
16	"	270	42	49	6	84
20	"	300	5	13	6	81
20	"	400	1	47	6	86
18	"	"	5	24	6	83
18	"	550	5	40	5	76
18	"	"	1	35	4	74
18	"	"	15 mn	26	6	75
18	"	"	5 mn	24	5	75
20	1	450	20 h	60	3	96
20	"	"	1 h	40	3	99

L'influence de ces deux paramètres : température à laquelle s'effectue la réduction préalable et durée de celle-ci, est donc faible à condition que le frittage ne soit pas suffisant pour diminuer notablement la réactivité du produit final et que la quantité d'hydrogène utilisé ait le temps de réagir en totalité.

L'hydrogène a successivement été remplacé par deux autres réducteurs : l'un gazeux (oxyde de carbone) ; l'autre solide (fer en poudre).

4. Influence de la nature de l'agent réducteur.

Oxyde de carbone -

Il est préparé par déshydratation de l'acide formique à 70°C au moyen d'acide sulfurique concentré, puis séché (P_2O_5). Le traitement est réalisé dans des conditions identiques aux précédentes et, comme pour l'hydrogène, la quantité d'oxyde de carbone mise en oeuvre est représentée par la proportion (%) de magnétite qui pourrait être totalement réduite à l'état de fer (notée $CO \equiv \%$). Le gaz carbonique formé au cours de la réduction est absorbé par de l'ascarite que l'on a substitué à l'anhydride phosphorique remplissant le fond du tube qui succède au piège à -80°C.

Le spectrogramme X de la magnétite ainsi traitée ne présente pas de modifications visibles par rapport au spectre de Fe_3O_4 . Le Tableau 12 montre que la réduction électrolytique de l'oxyde magnétique est pratiquement totale ; l'hydrogène ne semble donc pas avoir un rôle privilégié, néanmoins les valeurs du rendement faradique R sont plus faibles pour $CO \equiv \leq 1 \%$.

- Fer (R.P. Prolabo, en poudre, tamisé $\varnothing < 40 \mu$)

L'addition de fer à la magnétite était logique dans le cadre de ce chapitre : bien que sa présence ne soit pas mise en évidence après

les traitements précédents, il était a priori normal de penser à des effets de traces, de plus, l'addition de ce réducteur solide n'apporte aucun élément étranger dans le milieu. Le tableau 12 montre que ce traitement est peu favorable, le seul résultat positif obtenu au-dessous de 570°C ne conduit qu'à un taux final de 17% de fer. Au-dessus de 570°C, les résultats sont meilleurs mais il ne faut pas oublier qu'ils seraient à peu près identiques sans l'addition d'un réducteur.

- TABLEAU 12 -

SOUCHE N°	AGENT REDUCTEUR	TRAITEMENT	REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
			R maximum	Durée	Fer obtenu
28	CO $\equiv$ 0,5 %	450°C - 20 h	5	6 jours	96 %
"	" 1	350 - "	7	7	95
"	" 3	450 - "	63	"	100
18	Fe 1 %	480 - 1	0	8	0
"	" 1	500 - 25	"	7	0
23	" 1	500 - 64	48	10	17
"	" 5	630 - 20	0	10	47

- Soufre et sulfure de fer -

Ce sont aussi des réducteurs mais tout ce qui précède permet déjà de voir que deux effets peuvent entrer en jeu pour modifier la réactivité cathodique de l'oxyde magnétique :

- a) l'intervention d'une légère réduction lors de la préparation de celle-ci
- b) la présence d'impuretés sulfurées qui n'agissent probablement que sous une forme bien déterminée.

Le soufre et le sulfure de fer (cf p. 4942) font intervenir ces deux effets ; c'est probablement la raison pour laquelle le second a une action particulièrement bénéfique. Nous étudierons son influence sur des magnétites provenant de préparations différentes de celle que nous achevons d'étudier.

- CHAPITRE II -

OXYDE MAGNETIQUE PREPARE A PARTIR DE Fe SO_4
PRECIPITE PAR NaOH

Le chapitre précédent a mis en évidence le rôle déterminant joué par les impuretés, contenues dans l'oxyde magnétique initial, lors des traitements qui permettent de le rendre réductible sur cathode. Etant donné l'importance de ce rôle il est intéressant de chercher à connaître ce que serait le comportement de Fe_3O_4 en l'absence de ces impuretés. Comme il n'est pas possible de les éliminer totalement, nous avons choisi de faire varier aussi largement que possible les conditions de la précipitation de l'hydroxyde ferreux (cf p.11 tableau I) dans le but de comparer systématiquement les résultats obtenus.

Cette étude sera conduite de la même façon qu'au chapitre précédent ; avant d'être mise sur cathode, la magnétite d'abord seule puis mélangée à une petite quantité d'une autre substance sera soumise à :

- des traitements thermiques sous vide au cours desquels le volume des gaz dégagés sera enregistré en fonction de la température (linéairement croissante) ou du temps lorsque celle-ci est maintenue constante.
- une réduction très limitée quant à son importance, en faisant varier la quantité du réducteur utilisé, la température et la durée du traitement.

Après chaque expérience, la courbe $R = f(t)$ représentant le rendement faradique en fonction de la durée du séjour sur cathode ainsi que le taux de fer présent dans l'oxyde en fin de réduction caractériseront la réactivité du produit traité. Dans la présentation des résultats, cette courbe sera remplacée par les données suivantes : valeur maximale de R , durée totale du séjour sur cathode, taux final de fer obtenu.

- ETUDE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS VIDE -

Etude du dégagement gazeux -

La courbe k (fig. 13) reproduit l'un des enregistrements du volume de gaz dégagés en fonction de la température θ linéairement croissante. Sa comparaison avec la courbe a obtenue dans les mêmes conditions expérimentales pour une magnétite préparée à partir du sulfate ferreux précipité par l'ammoniaque, montre que la seconde réaction ($\theta > 570^\circ\text{C}$) est inexistante. Entre 200 et 570°C les gaz émis lors de la première réaction sont en moindre quantité ; le gaz carbonique en constitue la presque totalité, il n'y a pas de gaz sulfureux.

Deux traitements effectués à température constante (600 et 750°C) pendant 6 heures n'apportent aucun changement ni dans la nature ni dans le volume de gaz dégagés ; sa faible importance s'explique en considérant les teneurs en impuretés contenues dans l'oxyde initial (tableau 1) : 0,03 % de carbone, pratiquement pas de soufre.

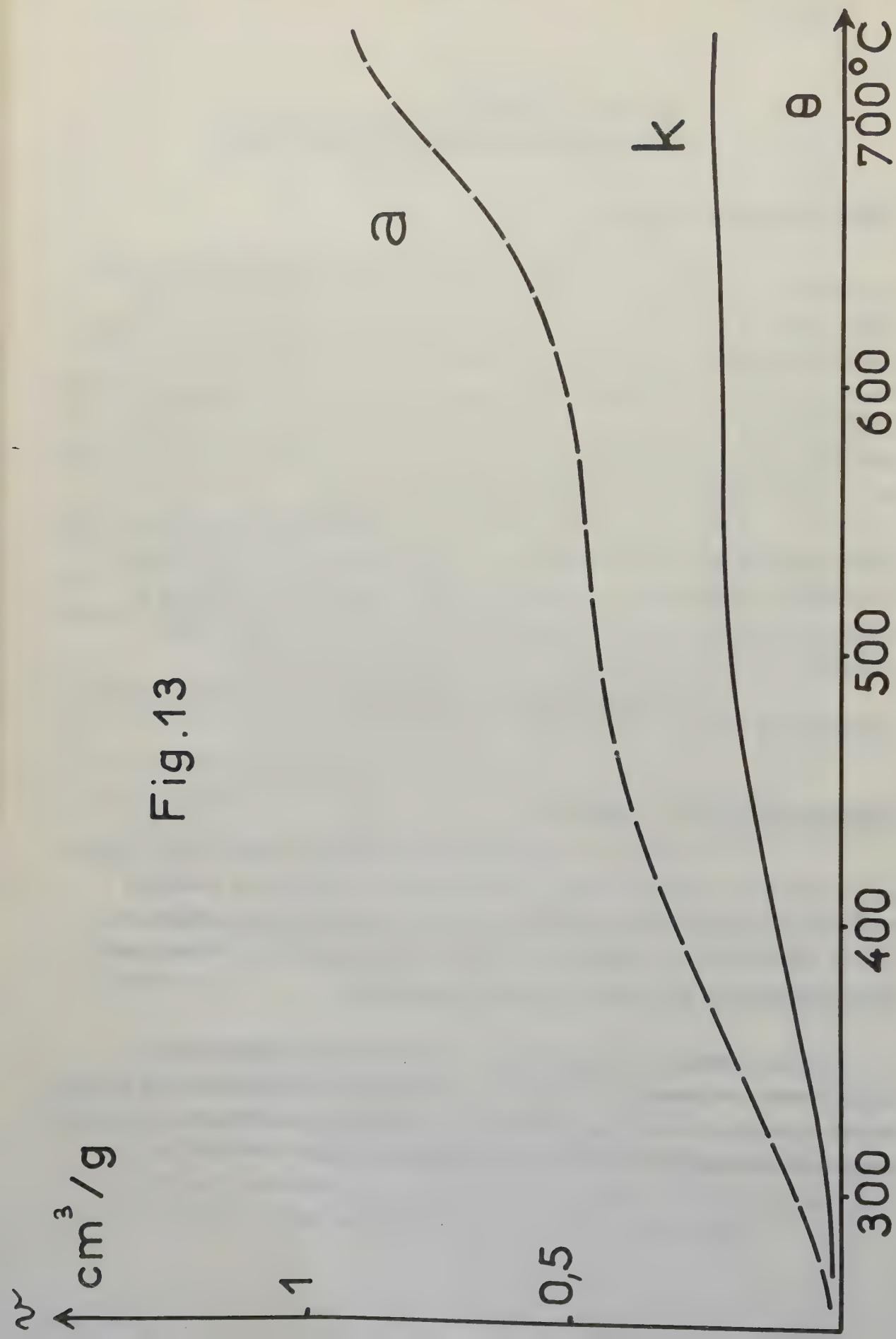
L'oxyde final n'est pas réductible sur cathode, son diagramme X est identique au spectre classique de Fe_3O_4 .

Addition artificielle d'impuretés -

D'après les conclusions du chapitre précédent, parmi toutes les substances essayées, seul, le sulfure de fer réunit les avantages d'une utilisation facile et d'une influence particulièrement bénéfique sur la réductibilité cathodique ultérieure de la magnétite. C'est pourquoi nous n'étudierons désormais que l'addition de FeS .

Plusieurs expériences, effectuées à des températures linéairement croissantes ou constantes, montrent que la présence de sulfure de fer à des concentrations égales à 0,75 et 3,75 % dans l'oxyde, n'apporte que peu de changements à l'allure de l'enregistrement $v = f(\theta)$ qui

Fig.13



ressemble toujours à k (fig. 13). La seconde réaction est toujours inexistante et c'est le gaz carbonique accompagné maintenant d'une très petite quantité de SO_2 qui constitue la majeure partie du dégagement.

- TABLEAU 13 -

SOUCHE N°	TRAITEMENT			REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
	FeS	Température	Durée	R maximum	Durée	Fer obtenu
24	0,75 %	200	750 °C (100°/h)	5 %	10 jours	43 %
"	3,75		"	20	8	41
"	0,75	450°C	16 h	0	11	0
"	"	"	20	0	8	0
"	"	630	15	0	8	0
"	"	"	24	18	11	23
"	"	750	20	17	8	82

La préparation réalisée à partir de FeSO_4 et NaOH fournit donc une magnétite peu réactive vis-à-vis de FeS. Il en est de même de la réactivité sur cathode, le tableau 13 donne les résultats obtenus après traitement thermique en loi linéaire de chauffe (100°/h) et en isotherme.

Il permet de constater que la réduction de l'oxyde n'est possible que lorsque le mélange- Fe_3O_4 + FeS -a été porté à température élevée (750°C environ), les rendements faradiques sont nuls ou très faibles.

Les diagrammes X correspondant au mélange initial et au mélange traité montrent qu'il n'y a pas eu d'évolution sensible autre que la disparition des raies de Fe (présent à l'état d'impureté -10 % dans FeS) et apparition de celles de FeO .

- INFLUENCE D'UNE LEGERE REDUCTION PREALABLE -

Les conditions expérimentales sont identiques à celles qui ont été mises en oeuvre au chapitre précédent lors de l'étude de la magnétite préparée à partir de FeSO_4 et NH_4OH (cf p. 51) : après 3 heures de pompage à la température choisie, le tube T contenant l'échantillon est isolé et mis en communication avec le ballon d'hydrogène. Nous envisagerons successivement l'influence des quatre paramètres : quantité d'hydrogène, température et durée du traitement, nature de l'agent réducteur.

1. Influence de la quantité d'hydrogène -

Le tableau 14 montre que, pour obtenir une assez bonne réactivité vis-à-vis de l'hydrogène électrolytique, il est nécessaire de faire intervenir des valeurs de $\text{H}_2 \equiv$ supérieures à celles que nécessite la magnétite préparée à partir du sulfate de fer et de l'ammoniaque : $\text{H}_2 \equiv 2$ à 3 % au lieu de $\text{H}_2 \equiv 0,5$ % (p. 52). La réduction sur cathode de la magnétite en fer n'est jamais totale et, même pour des valeurs élevées de $\text{H}_2 \equiv$, le rendement faradique reste faible .

Au sujet des deux premières lignes du tableau 14 il faut remarquer qu'il existe probablement une valeur critique de $\text{H}_2 \equiv$ de part et d'autre de laquelle le taux de réduction cathodique de l'oxyde traité passe brutalement de 2 à 80 % environ.

- TABLEAU 14 -

SOUCHE N°	TRAITEMENT			REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
	$H_2 \equiv \%$	Température	Durée	R maximum	Durée Jours	Fer obtenu
24	1	450°C	20 h	0 %	9 j	2 %
"	2	"	"	6	9	78
"	3	"	"	8	10	90
"	4	"	"	7	9	80
"	5	"	"	5	10	82
"	6	"	"	4	9	78
"	7	"	"	4	10	84

Le diagramme X de la magnétite traitée fait toujours apparaître les raies du fer à côté du spectre classique de Fe_3O_4 .

2. Influence de la température et de la durée du traitement -

Le tableau 15 montre que, pour une quantité d'hydrogène constante et égale à $H_2 \equiv 2,5 \%$, la température à laquelle est effectuée le traitement est sans influence sur le comportement cathodique ultérieur de l'oxyde magnétique à condition que la durée du chauffage soit suffisamment longue pour que l'hydrogène réagisse en totalité.

- TABLEAU 15 -

SOUCHE N°	TRAITEMENT			REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
	H ₂ ≡%	Température	Durée	R maximum	Durée Jours	Fer obtenu
24	2,5	350°C	18 h	4 %	9 j	72 %
"	"	450	4	2	9	65
"	"	540	1	2	9	5
"	"	"	5	2	10	33
"	"	640	1	3	11	46
"	"	"	5	5	12	72

3. Influence de la nature de l'agent réducteur -

Une seule expérience montre qu'une légère réduction préalable réalisée à 450°C pendant 20 heures avec une quantité d'oxyde de carbone CO≡3 %, rend également possible la réduction électrolytique ultérieure de la magnétite mais le taux de fer (28 % au bout de 10 jours) est inférieur à celui qu'indique le tableau 14 pour un traitement analogue effectué avec de l'hydrogène.

- INTERPRETATION DES RESULTATS -

Traitements préalables -

Les résultats donnés dans ce chapitre montrent que, sans aucune addition, la magnétite préparée à partir de $\text{FeSO}_4 - \text{NaOH} - \text{Ox}$ - ne peut être réduite sur cathode qu'après un traitement faisant intervenir une légère réduction préalable ; un simple chauffage sous vide n'apportant aucune amélioration. Remarquons également que, à influence égale, (c'est-à-dire même taux final de réduction cathodique), la quantité de l'agent réducteur mise en oeuvre doit être supérieure à celle que nécessitait une magnétite de provenance $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Ox}$ (chapitre I). Tout ceci confirme l'influence bénéfique des impuretés sulfurées initialement contenues dans l'oxyde magnétique ; en effet les échantillons préparés à partir de $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Ox}$ contiennent (tableau 1) en moyenne 0,4 % de soufre, alors que, pour les trois souches $\text{FeSO}_4 - \text{NaOH} - \text{Ox}$, la teneur en soufre ne dépasse pas 0,001 %.

Addition de FeS -

Néanmoins une difficulté apparaît lorsque nous considérons le tableau 13 ; en effet, l'addition de sulfure de fer devrait conduire, comme le montre le chapitre I, à une excellente réduction sur cathode. Or, malgré une influence indéniable, les résultats sont loin d'être aussi spectaculaires non seulement au cours de la réduction sur cathode mais aussi lors de la réaction "magnétite + FeS" (cf p.42 et p.63) : l'addition de Sulfure de fer ne s'accompagne d'aucun dégagement important au-delà de 570°C ; enfin il semble bien que, lors de la réduction préalable, l'action de l'hydrogène soit aussi moins rapide.

Devons-nous en déduire que la réactivité chimique des magnétites $\text{FeSO}_4 - \text{NaOH} - \text{Ox}$ est moins grande que celle des magnétites $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Ox}$? Cela semble peu probable, tout au moins dans le domaine qui nous intéresse ; d'autres causes vont être envisagées.

- LEGERE REDUCTION PREALABLE D'UNE MAGNETITE ADDITIONNEE DE FeS -

Les diagrammes X des magnétites non additionnées de Sulfure de fer, soumises à une légère réduction préalable montrent que les raies du fer apparaissent pour une quantité d'hydrogène égale à $H_2 \equiv 1 \%$ pour les souches $FeSO_4 - NaOH - Ox$ (p. 65) alors qu'il faut atteindre $H_2 \equiv 4 \%$ pour l'oxyde préparé à partir de $FeSO_4 - NH_4OH - Ox$ (p. 52). Nous pensons que l'interprétation la plus satisfaisante de ce fait est d'admettre que pour les magnétites $FeSO_4 - NH_4OH - Ox$, le gaz réducteur réagit avec les impuretés contenues et non avec l'oxyde lui-même. Bien que l'addition artificielle d'impuretés conduise forcément à un mélange différent de celui que l'on désire reproduire, nous avons essayé de voir comment se comporte une magnétite $FeSO_4 - NaOH - Ox$ additionnée d'une petite quantité de FeS et soumise non plus à un traitement purement thermique mais à une légère réduction préalable identique à celles que nous avons déjà utilisées.

Comme pour les expériences précédentes, l'addition de sulfure de fer à la magnétite est réalisée par simple mélange. Une quantité connue de $Fe_3O_4 + FeS$ est introduite dans le tube laboratoire de l'appareil (fig. 2) ; après chauffage sous vide pendant 3 heures, T est isolé et le mélange mis en présence du volume voulu d'hydrogène. Au bout de 20 heures, le four est déplacé et le produit rapidement refroidi. Le manomètre L montre que la pression est alors nulle dans le tube T. La pression atmosphérique est rétablie dans l'appareil avec de l'azote et un échantillon est mis sur cathode ; son diagramme X est celui de Fe_3O_4 auquel se superposent légèrement ceux de Fe et FeS. Avec des notations identiques à celles que nous avons déjà utilisées, le tableau 16 montre que la magnétite obtenue est très réactive ; il permet également de comparer les résultats de ce traitement avec ceux qui viennent d'être étudiés aux paragraphes précédents : action d'une légère réduction préalable seule (2ème et 3ème ligne) et traitement thermique après addition de 0,75 % de FeS (1ère ligne).

- TABLEAU 16 -

SOUCHE N°	- TRAITEMENT -				REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
	FeS %	H ₂ ≡ %	Température	Durée	R maximum	Durée	Fer obtenu
24	0,75	0	450°C	20 h	0 %	8 j	0 %
"	0	1	"	"	0	10	2
"	0	3	"	"	8	10	90
"	0,75	1	"	"	35	3	99
"	0,75	3	"	"	40	3	99

Parmi tous les traitements essayés, celui-ci est de beaucoup le plus efficace puisqu'il nous permet d'obtenir une réactivité supérieure à celle des magnétites (FeSO₄ - NH₄OH - Ox) soumises à une légère réduction préalable. Son action sera également expérimentée sur les magnétites dont nous n'avons pas encore parlé : FeCl₂ - NH₄OH - Ox, FeCl₂ - NaOH - Ox.

Influence des ions alcalins -

Pour la magnétite FeSO₄ - NaOH - Ox, nous avons constaté que l'absence presque totale de réactivité cathodique manifestée après les traitements classiques (recuit sous vide ou légère réduction préalable),

peut être imputée à l'absence des impuretés sulfurées qui n'agissent, comme le prouvent les dernières expériences (Tableau 16) que sous une forme bien déterminée.

Les ions sodium absorbés au moment de la précipitation ne peuvent donc être rendus totalement responsables des premiers échecs rencontrés lors des essais de réduction de ces magnétites ($\text{FeSO}_4 - \text{NaOH} - \text{Ox}$). Il n'en demeure pas moins qu'ils ont une action, elle n'est pas déterminante mais néanmoins facile à mettre en évidence.

Pendant l'étude de l'influence d'une légère réduction préalable sur la réductibilité électrolytique de l'oxyde magnétique $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Ox}$, un fait nous a longtemps surpris : les meilleures conditions correspondaient toujours à un taux final de fer égal à 70-80 % impossible à dépasser. De nombreuses hypothèses ont été envisagées (oxydation superficielle de certains grains particulièrement actifs, hétérogénéité de la granulométrie, mauvaise répartition de l'oxyde sur la cathode, etc..) jusqu'au moment où nous avons pensé à remplacer le nitrate de potassium utilisé pour oxyder partiellement le précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ par du nitrate d'ammonium (magnétites dont les numéros de souches sont supérieurs ou égaux à 20). Les expériences montrèrent alors que la petite quantité d'ions potassium ajoutés était bien responsable de la limitation du taux final de réduction. Mais comme nous l'avons signalé, cette influence inhibitrice n'est pas déterminante : elle cède devant un traitement promoteur suffisamment efficace.

- CHAPITRE III -

OXYDE MAGNETIQUE PREPARE A PARTIR DE FeCl_2

PRECIPITE PAR NH_4OH

Trois souches différentes sont utilisées : N°s 22, 25 - 27 ; elles ont été préparées dans l'appareil décrit p. 9 à partir de chlorure ferreux obtenu par action de HCl (R.P. Prolabo) sur un excès de fer en poudre (R.P. Prolabo). D'après les analyses, il existe une différence importante dans les teneurs en impuretés sulfurées : $S = 0,05 \%$ pour la magnétite 22 et $S < 0,001 \%$ pour les souches 25 et 27. Il est difficile de déterminer l'origine du soufre présent dans l'oxyde 22, il peut aussi bien provenir du chlorure ferreux que des impuretés organiques contenues dans l'ammoniaque. Les comportements de ces trois souches seront étudiés parallèlement.

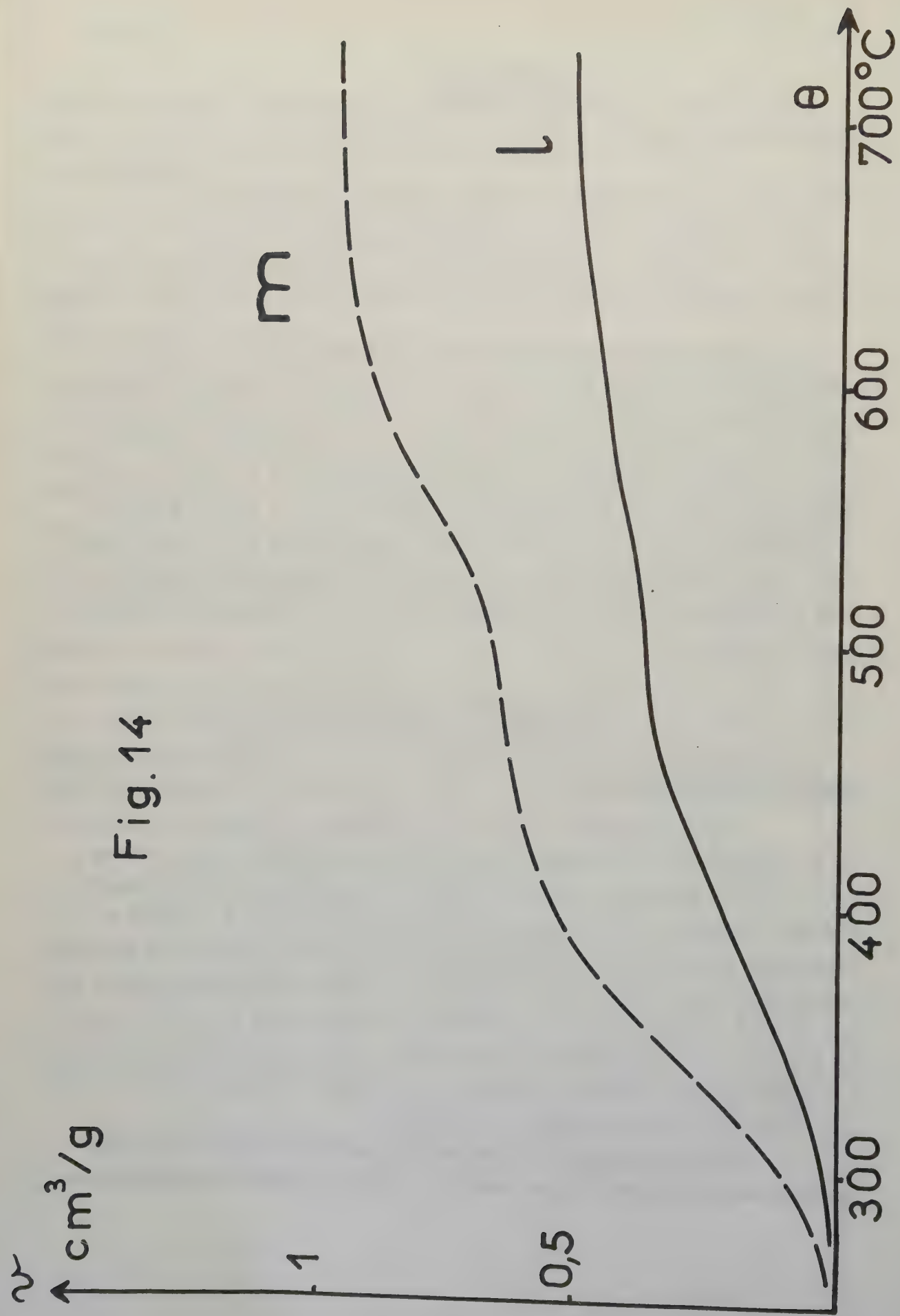
- TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS VIDE -

ETUDE DU DEGAGEMENT GAZEUX -

L'enregistrement du volume des gaz émis par l'oxyde en fonction de la température linéairement croissante est représenté par la courbe l (fig. 14). Sa comparaison avec l'allure de la courbe k donnée au chapitre précédent montre que le dégagement v est plus important et continue à se manifester à des températures élevées. Les expériences sont moins reproductibles et, dans certains cas, un point d'inflexion peu marqué (visible sur l) donne à ces courbes une ressemblance lointaine avec a (p. 26) ; mais la température correspondante (mal définie) varie beaucoup d'un échantillon à l'autre. Le gaz carbonique constitue la totalité du dégagement sauf pour la souche 22 où il est mélangé à 8 % de SO_2 .

Lors des traitements isothermes, au-dessus de 500°C le volume des gaz recueillis est faible parce que, comme le montre l'enregistrement l,

Fig. 14



le dégagement est presque terminé avant d'atteindre la température de régulation. Après traitement, le spectrogramme X est classique.

Le tableau 17 rassemble pour les souches 22 - 25 - 27, les résultats obtenus sur cathode après traitement thermique sous vide à température constante ou en loi linéaire de chauffe.

- TABEAU 17 -

SOUCHE N°	TRAITEMENT	VOLUME Dégagé cm ³ /g	REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
			R maximum	Durée Jours	Fer obtenu
22	200 ^{↗ 750°C} (100°/h)	0,5	4 %	6 jours	42 %
25	"	0,5	23	3	63
27	"	0,55	5	5	75
22	6 h à 550°C	faible	0	10	0
22	6 h à 600°C	"	5	7	48
25	6 h à 540°C	"	17	8	52
27	" "	"	5	5	42

ADDITION DE SULFURE DE FER -

Porté à des températures linéairement croissantes en fonction du temps, l'oxyde provenant de la souche 25 émet pratiquement le même dégagement gazeux qu'il soit ou non mélangé à des traces de FeS.

L'action bénéfique de FeS ne se manifeste que pour des traitements isothermes faisant intervenir une longue durée de chauffe à température suffisamment élevée (tableau 18) mais, à nouveau, cette action ne s'accompagne d'aucun dégagement gazeux important.

- TABLEAU 18 -

SOUCHE N°	- TRAITEMENT -			REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
	FeS %	Température	Durée	R maximum	Durée Jours	Fer obtenu
25	0	200 ↗ 750°C (100°/h)		23 %	3 j	63 %
"	0,75		"	3	5	67
"	3,75		"	4	7	70
"	0,75	450°C	24 h	0	8	0
"	3,75	"	"	0	8	0
"	0,75	630	22 h	51	10	99
"	3,75	"	"	40	6	99

Le diagramme X de l'oxyde traité est toujours celui de Fe_3O_4 auquel se superposent ceux de FeS , de Fe au-dessous de 570°C et de FeO au-dessus de 570°C .

- INFLUENCE D'UNE LEGERE REDUCTION PREALABLE -

Les deux souches 22 et 25 sont successivement étudiées (nous avons vu que leurs teneurs en impuretés sulfurées sont différentes.

1. Influence de la quantité d'hydrogène -

Comme nous l'avons déjà remarqué (p. 64) le tableau 19 montre que la propriété d'être réductible sur cathode est acquise brutalement par l'oxyde magnétique lorsque la quantité d'hydrogène ($\text{H}_2 \equiv$) dépasse une certaine valeur critique.

Celle-ci est différente pour les préparations 25 et 22. Pour la première, il est nécessaire de faire intervenir des valeurs de $\text{H}_2 \equiv$ supérieures à celles demandées par les magnétites étudiées aux chapitres précédents, c'est-à-dire : $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Ox}$ et $\text{FeSO}_4 - \text{NaOH} - \text{Ox}$; dès $\text{H}_2 \equiv 1 \%$ les raies du fer sont présentes sur le spectrogramme X. Pour la seconde (N° 22) la valeur critique de $\text{H}_2 \equiv$ est beaucoup moins importante : $\text{H}_2 \equiv 0,5 \%$ au lieu de $\text{H}_2 \equiv 3 \%$. Pour $\text{H}_2 \equiv 1 \%$, le diagramme X est celui de Fe_3O_4 , mais pour $\text{H}_2 \equiv 3 \%$ les raies du fer apparaissent.

2. Influence de la température et de la durée du traitement -

Comme pour l'étude précédente (magnétite $\text{FeSO}_4 - \text{NaOH} - \text{Ox}$) la température est sans influence si la durée du traitement est suffisamment longue pour que la totalité de l'hydrogène ait le temps de réagir. Pour la souche 25 nous n'avons pas effectué de traitements à des températures supérieures à 500°C car, dans ces conditions, la magnétite acquiert la propriété d'être réduite sur cathode au cours du chauffage sous vide qui précède l'ouverture du ballon d'hydrogène.

- TABLEAU 19 -

SOUCHE N°	- TRAITEMENT -			REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
	H ₂ ≡%	Température	Durée	R maximum	Durée Jours	Fer obtenu
25	0,5	450°C	20 h	0 %	10 j	0 %
"	1	"	"	0	14	0
"	2	"	"	0	14	0
"	3	"	"	4	12	45
"	4	"	"	4	12	37
"	5	"	"	4	13	42
22	0,12	"	"	0	10	0
"	0,5	"	"	21	6	72
"	1	"	"	29	4	78
"	2	"	"	33	4	80
"	3	"	"	15	4	76

La comparaison des résultats fournis par les magnétites 22 et 25 confirme encore et cette fois-ci dans le cas très particulier d'une même origine, l'influence très nette de la présence d'impuretés sulfurées. Toutes les expériences effectuées au cours de notre étude et principalement à la fin du chapitre précédent (p. 68) ont montré que leur action est très favorable lorsqu'elle est complétée par celle d'une légère réduction du mélange. Vérifions-le pour la préparation $\text{FeCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Ox}$ que le présent chapitre a pour but de caractériser.

Réduction préalable d'une magnétite additionnée de FeS -

Les conditions expérimentales sont identiques à celles qui ont été utilisées pour la magnétite $\text{FeSO}_4 - \text{NaOH} - \text{Ox}$ (p. 68) : le mélange -souche N° 25 + 0,75 % FeS-est traité à 450°C pendant 20 heures par une quantité d'hydrogène $\text{H}_2 \equiv 1\%$. Le diagramme X est celui de Fe_3O_4 auquel s'ajoutent les raies du fer et de FeS. Placé sur cathode, l'oxyde magnétique est totalement réduit au bout de 3 jours, le rendement faradique maximum est élevé (50 %).

La grande efficacité de ce double traitement est à nouveau confirmée.

- CHAPITRE IV -

OXYDE MAGNETIQUE PREPARE A PARTIR DE FeCl_2
 PRECIPITE PAR NaOH

ETUDE DES TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS VIDE

Une seule préparation (N° 26) a été faite ; l'analyse montre (tableau 1) qu'elle contient 0,14 % de carbone, le soufre est pratiquement absent (0,001 %).

ETUDE DU DEGAGEMENT GAZEUX -

L'enregistrement du volume des gaz dégagés en fonction de la température linéairement croissante est représenté par la courbe m (fig. 14). Elle montre que deux réactions se succèdent : la première est située entre 200 et 400°C environ, sa vitesse est maximale vers 340°C ; après un intervalle, encadrant 440°C, au cours duquel le début de la seconde réaction se superpose à la fin de la première, la vitesse du dégagement gazeux redevient maximale vers 575°C. Cette évolution (plus nette que pour la courbe l) rappelle celle des courbes telles que a mais avec la grande différence que le gaz émis est uniquement constitué de gaz carbonique (95 % à l'analyse).

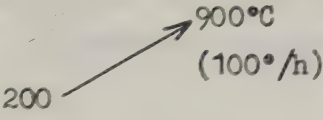
Le spectrogramme X est toujours conforme à celui de Fe_3O_4 . Placé sur cathode, l'oxyde magnétique est irréductible.

ADDITION DE SULFURE DE FER -

Dans des conditions expérimentales identiques, l'enregistrement du dégagement gazeux a la même allure que le précédent (courbe m). Jusqu'à 900°C le gaz carbonique est pratiquement le seul gaz dégagé. Placé sur cathode, la magnétite réagit avec l'hydrogène électrolytique mais la réduction n'est pas totale : 75 % de fer obtenu.

Le tableau 20 permet de comparer à d'autres (températures linéairement croissantes et isothermes) ce traitement qui a donné les meilleurs résultats. L'influence de l'addition de FeS à l'oxyde magnétique est donc d'autant plus efficace que celle-ci est suivie d'un chauffage sous vide à température plus élevée (800 à 900°C).

- TABLEAU 20 -

SOUCHE N°	- TRAITEMENT -			REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
	FeS %	Température	Durée	R maximum	Durée Jours	Fer obtenu
26	0,75	200 	900°C (100°/h)	24	5 j	75 %
"	3,75			25	6	48 %
"	0,75	450°C	24 h	0	7	0
"	"	620	"	0	7	0
"	3,75	"	"	0	6	0

Comme pour tous les traitements relatifs à l'addition de FeS, le diagramme X n'apporte pas de renseignements nouveaux.

- INFLUENCE D'UNE LEGERE REDUCTION PREALABLE -

- Influence de la quantité d'hydrogène -

Plusieurs essais successivement effectués à 450°C pendant 20 heures en faisant réagir des quantités croissantes d'hydrogène ($H_2 \equiv 1\%$ à $H_2 \equiv 5\%$) montrent que l'oxyde magnétique reste inactif vis-à-vis de l'hydrogène électrolytique.

- Réduction préalable d'un magnétite additionnée de FeS -

Le mélange -souche N° 26 + 0,75 % FeS- est traité à 450°C pendant 20 heures par une quantité d'hydrogène $H_2 \equiv 1\%$. Sur cathode, la réduction en fer est totale (99 %). Elle est obtenue au bout de 5 jours avec des rendements faradiques (maximum égal à 10 %) inférieurs à ceux que la juxtaposition des deux actions (addition de FeS et réduction préalable) avait permis d'obtenir pour les deux préparations précédentes : $FeSO_4$ - NaOH - Ox et $FeCl_2$ - NH_4OH - Ox.

Des quatre origines étudiées, la dernière $FeCl_2$ - NaOH - Ox conduit à l'oxyde magnétique le plus difficilement réductible sur cathode ; en plus des impuretés carbonées, il peut retenir des ions Na^+ et des ions Cl^- . Nous avons déjà envisagé l'influence des premiers (p. 70) et signalé dans l'introduction que les ions Cl^- ont également de fortes chances de pouvoir être considérés comme inhibiteurs. Comme pour les ions alcalins, l'effet n'est pas déterminant puisque la magnétite $FeCl_2$ - NH_4OH - Ox (ne contenant pas d'impuretés sulfurées) convenablement traitée, est réactive vis-à-vis de l'hydrogène électrolytique. Néanmoins les résultats de ce chapitre confirment que, si l'influence isolée de Na^+ et Cl^- paraît discutable dans certains cas, la simultanéité de leur présence a une indéniable incidence sur l'efficacité des traitements qui permettent de rendre l'oxyde magnétique réductible sur cathode.

- TABLEAU RECAPITULATIF DES DIFFERENTES REDUCTIONS ELECTROLYTIQUES -

<u>T R A I T E M E N T</u>	ADDITION Eventuelle de FeS	REDUCTION ELECTROLYTIQUE Suivant l'origine de Fe_3O_4 (*)			
		Fe SO_4 NH_4OH Ox	Fe SO_4 Na OH Ox	Fe Cl_2 NH_4OH Ox	Fe Cl_2 Na OH Ox
Thermique sous vide $\theta < 570^\circ C$	Sans	0	0	+	0
" " " " "	Avec	+++	0	0	0
" " " $\theta > 570^\circ C$	Sans	++	0	+	0
" " " " "	Avec	+++	++	+++	+
Légèrement réducteur	Sans	+++	++	+	0
" "	Avec	+++	+++	+++	++

0 Réduction électrolytique nulle ou très faible

+ " " partielle

++ " " totale ou presque

+++ " " rapide et totale

(*) cf. Tableau 1 et p. 9

- CHAPITRE V -

INFLUENCE DES DIFFERENTS TRAITEMENTS SUR LA RESISTIVITE
DE L'OXYDE MAGNETIQUE

Les quatre chapitres précédents montrent quelles sont les incidences, sur le comportement cathodique de l'oxyde magnétique, des deux types de traitements étudiés :

- a) - Chauffage sous vide de la magnétite en présence ou non d'impuretés sulfurées initialement contenues dans Fe_3O_4 ou artificiellement ajoutées.
- b) - Chauffage de la magnétite en présence d'une très petite quantité de gaz réducteur.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le traitement b) succède au traitement a) effectué en présence d'impuretés sulfurées.

Lorsque l'oxyde est placé sur cathode nous pouvons prévoir, en partie tout au moins, quels sont les paramètres qui influenceront sa réductibilité :

- La surface de la cathode
- La conductivité électrique de l'oxyde
- Des effets d'ordre purement électrochimique : par exemple augmentation de la surtension de l'hydrogène et effets catalytiques susceptibles de favoriser la réaction entre l'oxyde et l'hydrogène naissant.

Les deux premiers paramètres ne sont pas indépendants, c'est pourquoi l'influence de la surface de la cathode est étudiée dans ce chapitre.

SURFACE ET ACTIVITE DE LA CATHODE -

A priori, ce paramètre en fait intervenir plusieurs :

- la surface du disque de platine sur lequel est déposé le produit à réduire
- la surface spécifique, l'activité superficielle
- la conductivité électrique de la magnétite mise en expérience.

Nous les envisagerons successivement.

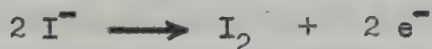
La cathode de platine n'étant pratiquement pas altérée au cours du temps, nous pouvons facilement admettre que sa surface reste constante pendant toute la durée de son utilisation.

Surface spécifique et activité superficielle des oxydes magnétiques -

La surface spécifique des oxydes magnétiques réductibles ou non sur cathode a fait l'objet de plusieurs déterminations (18) effectuées suivant la technique B.E.T. Elles ne mettent en évidence aucune relation directe entre la réactivité cathodique et les valeurs trouvées qui sont de l'ordre de quelques mètres carrés par gramme.

C'est un fait connu que l'activité d'un corps n'est pas forcément liée à sa surface spécifique, aussi nous avons cherché une méthode autre que l'adsorption physique pour essayer de différencier les activités superficielles des magnétites.

Il existe un moyen purement chimique permettant d'apprécier sur un oxyde ou un catalyseur d'oxydation le nombre de sites actifs : oxyder l'ion I^- à l'état d'iode suivant la réaction :



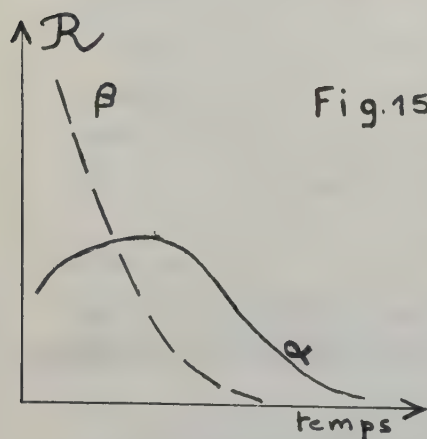
réalisée de préférence en milieu aprotique. Le réactif employé est une solution d'iodure de potassium dans la diméthylformamide anhydre. Cette méthode a été utilisée par Branner (40) pour comparer des échantillons de bioxyde de manganèse et montrer que $MnO_2 \gamma$ a un pouvoir oxydant très élevé.

Avant d'entreprendre des essais sur Fe_3O_4 , nous avons fait plusieurs expériences à partir d'un bioxyde de manganèse actif prélevé dans un élément de pile (type Leclanché) ; les résultats ont toujours été

positifs, l'apparition d'iode se manifeste dès que l'oxyde est agité dans la solution d'iodure de potassium. Il n'en n'est plus de même avec les oxydes magnétiques : les essais sont négatifs quelle que soit l'activité de l'oxyde traité ou non.

Influence de la conductivité électrique -

Supposons que deux produits pulvérulents également réductibles soient placés en couche mince sur cathode, le premier (A) étant beaucoup moins bon conducteur que le second (B). Au début de l'expérience, seuls pourront être réduits les grains de A au contact direct de la cathode ; une fois réduits en totalité ou en partie ils joueront à leur tour le rôle de cathode. Tout se passera comme si la surface de celle-ci



augmentait au cours du temps et c'est probablement la raison pour laquelle la courbe représentant la variation du rendement faradique R en fonction de la durée d'électrolyse présente un maximum (courbe α , fig. 15 - cf aussi fig. 12). Pour le second produit (B), bon conducteur de l'électricité, chaque grain joue dès le début de l'expérience le rôle de cathode et, d'emblée, la vitesse de réduction est maximale : $R = f(t)$ à l'allure de la courbe β .

La totalité de la réduction, si elle est possible, est alors obtenue en un temps beaucoup plus court. Ces considérations nous ont amené à essayer de suivre l'évolution de la résistance électrique d'un échantillon au cours des traitements qui améliorent sa réductibilité cathodique et de comparer entre elles, à la température ambiante, les résistivités des magnétites obtenues.

ETUDE DE LA RESISTIVITE DE L'OXYDE MAGNETIQUE EN FONCTION DE SON ORIGINE ET DES TRAITEMENTS SUBIS

En premier lieu il est nécessaire d'insister sur le fait que nous n'avons évidemment pas la prétention d'avoir déterminé une constante physique ; nous n'avons cherché qu'à comparer entre elles des résistivités.

Nous savons également que la méthode utilisée est contestable mais elle a permis de suivre l'évolution de la résistivité de plusieurs échantillons au cours de traitements qui ont été effectués dans des conditions rigoureusement identiques à celles qui ont été déjà utilisées.

Appareillage et méthode -

L'échantillon est placé dans une nacelle (dimensions intérieures : 70 x 8 x 6 mm) qui comporte à chaque extrémité une plaque de platine en forme de U placée sur le fond et accolée à chacun des côtés ; pour assurer le contact magnétite - platine, l'oxyde est légèrement tassé et sa quantité est telle que la nacelle soit complètement remplie (volume de poudre constant). Deux tubes capillaires soudés sur le tube T (fig. 2) permettent de relier, par l'intermédiaire de deux fils en platine isolés dans une gaine de silice, les deux plaques à un ohmmètre manuel (pont de Wheatstone) : l'étanchéité est assurée avec de la piscine.

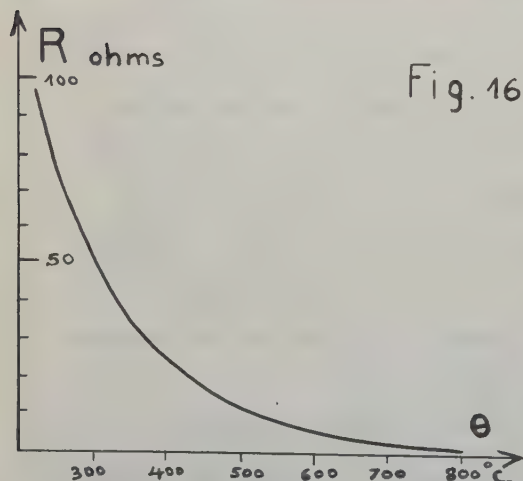
On trace point par point la courbe donnant la variation de résistance électrique R de l'échantillon en fonction du temps, c'est-à-dire de la température, lorsque les traitements identiques à ceux que nous avons décrits font intervenir des températures linéairement croissantes. L'expérience montre qu'il n'est pas possible de continuer à suivre l'évolution de R pendant le refroidissement à cause des discontinuités brutales dues à la contraction du produit.

Dans le but de comparer les valeurs de R après retour à l'ambiante, la magnétite traitée est sortie de la nacelle dans les conditions habituelles et, avant d'être mise sur cathode, un volume toujours identique à lui-même (60 x 5 x 5 mm) est placé entre deux plaques de platine (60 x 5 mm) sous pression constante. La résistance, notée $R_{20^{\circ}\text{C}}$ est mesurée à l'ohmmètre ; nous avons vérifié que, en comparaison des différences provoquées par les traitements dont nous allons reprendre l'étude, sa valeur est peu influencée par un léger broyage. Les résultats seront exposés dans un ordre voisin de celui que nous avons utilisé dans les quatre chapitres précédents, mais, auparavant, nous caractériserons pour chaque traitement les faits indépendants de l'origine des oxydes magnétiques considérés.

TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS VIDE -

La résistance de l'oxyde magnétique, très élevée à la température ambiante (sous vide ou à la pression atmosphérique), décroît d'abord très rapidement : elle passe de quelques mégohms à une centaine d'ohms lorsque l'on atteint 200°C environ. Ensuite pour des températures linéairement croissantes, la résistance continue à décroître progressivement pour atteindre quelques ohms (5 à 15) aux environs de 700 à 800°C. Cette évolution est indépendante de la préparation de l'oxyde et de l'addition éventuelle d'une petite quantité de FeS. Les deux réactions successives mises en évidence par les enregistrements a (fig. 6) et e (fig. 10) n'ont donc aucune répercussion importante sur R.

Si, à un moment donné, la température est maintenue constante, la résistance garde la valeur déterminée par la courbe $R = f(\theta)$ (fig. 16) et ceci jusqu'à une nouvelle variation de θ . D'autre part, il faut remar-



quer que le passage du point de Curie de la magnétite n'est accusé par aucun accident sur la courbe $R = f(\theta)$. Cela ne signifie pas forcément qu'il en soit ainsi, étant donné la précision de la méthode employée surtout pour les faibles valeurs de R. Notre but est uniquement de caractériser l'influence des traitements sur l'allure de $R = f(\theta)$ et sur la valeur de $R_{20^\circ\text{C}}$.

Le tableau 21 permet de comparer les résultats obtenus sur cathode, après les traitements thermiques effectués sous vide en présence ou non de sulfure de fer, en fonction de la résistance $R_{20^\circ\text{C}}$ de l'oxyde magnétique tel qu'il se présente avant sa réduction électrolytique.

Les faits observés ne seront interprétés que lorsque nous aurons envisagé l'influence des autres traitements mais il faut dès maintenant remarquer que, après retour à l'ambiante, $R_{20^\circ\text{C}}$ a des valeurs très différentes. Dans certains cas, elles sont du même ordre de grandeur

- TABLEAU 21 -

ORIGINE	SOUCHE N°	TRAITEMENTS THERMIQUES	$R_{20^{\circ}\text{C}}$ ohms	REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
				R maximum	Durée Jours	Fer obtenu
FeSO_4 NH_4OH	29	200 $\nearrow$ 700°C ($100^{\circ}/\text{h}$)	5	25 %	4 J	70 %
"	"	5 h à 550°C	300	0	10	0
"	30	3 h à 620°C	5	25	4	70
"	"	6 h à 550°C	17	35	3	70
"	+3,75FeS:					
"	"	200 $\nearrow$ 700°C ($100^{\circ}/\text{h}$)	7	60	3	100
"	+0,75FeS:					
FeSO_4 Na OH	31	200 $\nearrow$ 700°C ($100^{\circ}/\text{h}$)	1500	0	10	0
"	"	6 h à 700°C	25	18	8	62
"	+3,75FeS:					
Fe Cl_2 NH_4OH	27	200 $\nearrow$ 700°C ($100^{\circ}/\text{h}$)	9	5	5	75
"	"	6 h à 550°C	150	3	4	45
Fe Cl_2 NaOH	26	200 $\nearrow$ 700°C ($100^{\circ}/\text{h}$)	2500	0	10	0

que celles que l'on obtient toujours en fin de traitement à haute température (5 à 17 ohms), dans d'autres cas, elles sont au moins 10 ou 100 fois plus grandes.

Nous avons insisté sur la faible précision fournie par la méthode utilisée mais elle est rendue valable par ces importantes différences qui continueront à se manifester par la suite.

INFLUENCE D'UNE LÉGERE REDUCTION PREALABLE DE LA MAGNETITE ADDITIONNEE
OU NON DE FeS -

L'hydrogène est introduit dans le tube laboratoire suivant la technique décrite p. 51. Différents essais montrent que dès l'ouverture du ballon d'hydrogène, la résistance diminue rapidement de quelques ohms et reste constante jusqu'à la fin du traitement. Cet abaissement est d'autant plus grand que la quantité d'hydrogène mise en oeuvre est importante (tableau 22)

- TABLEAU 22. -

SOUCHE	R à 550°C avant traitement	TRAITEMENT	R à 550°C après traitement
30	21 Ohms	H ₂ ≡ 0,5% 550°C	17 Ohms
"	20 "	" 1 pendant	12 "
"	20 "	" 3 6 Heures	5 "

Cette constatation était prévisible mais, après retour à l'ambiante, la résistance R_{20°C} de l'oxyde traité prend, comme le montrent les résultats consignés dans le tableau 23 une valeur qui est en relation avec l'activité cathodique acquise au cours du traitement considéré.

- TABLEAU 23 -

ORIGINE	SOUCHE N°	TRAITEMENT	$R_{20^{\circ}\text{C}}$ ohms	REDUCTION ELECTROLYTIQUE		
				R_{maximum}	Durée jours	Fer obtenu
FeSO_4 NH_4OH	30	$\text{H}_2 \equiv 0,5\%$: 6 h à 550°C	120	12 %	5 J	90 %
	"	1 : "	90	40	3	93
	"	3 : "	15	40	4	95
	"	" : 20 h à 450°C	15	60	4	99
FeSO_4 NaOH	31	3 : 20 h à 500°C	1400	8	10	80
	24 +3,75%FeS	3 : 5 h à "	15	45	3	95
	" +0,75%FeS	1 : 20 h à 450°C	11	35	3	99
FeCl_2 NH_4OH	27	4 : 20 h à 500°C	1200	2	10	40
	" +3,75FeS	3 : 6 h à 500°C	12	50	3	97
	" +0,75%FeS	1 : 20 h à 450°C	10	50	3	99
FeCl_2 NaOH	26 +3,75%FeS	3 : 5 h à 500°C	7	10	5	96
	" +0,75% FeS	1 : 20h à 450°C	8	9	6	99

C'est en généralisant -(tableau 21 et 23)- la comparaison de l'activité de l'oxyde magnétique sur cathode à la valeur $R_{20^{\circ}\text{C}}$ correspondante que nous pourrions interpréter, en partie tout au moins, l'influence des traitements étudiés et caractériser une fois de plus, la grande efficacité d'une légère réduction de la magnétite préalablement additionnée d'une petite quantité de sulfure de fer.

ESSAI DE SYNTHÈSE -

Quel que soit le traitement effectué et à la température à laquelle il se termine, la résistance de l'oxyde magnétique atteint toujours une valeur inférieure ou au plus égale à 20 ohms, elle correspond à une excellente conductivité électrique pour un oxyde. Après retour à l'ambiante, deux éventualités se présentent : ou bien l'oxyde garde une résistance voisine de celle qu'il avait atteinte, ou bien celle-ci prend une valeur $R_{20^{\circ}\text{C}}$ beaucoup plus élevée. Déterminons les incidences de ces variations sur la réductibilité cathodique de l'oxyde.

Après un traitement thermique sous vide entretenu, les magnétites dont la résistance $R_{20^{\circ}\text{C}}$ (dans nos conditions de mesures) est égale à quelques ohms sont toujours réductibles sur cathode. La valeur $R_{20^{\circ}\text{C}}$ est d'autant plus voisine de la résistance minimale de l'oxyde mesurée en fin de traitement que celui-ci s'avère efficace.

Une légère réduction préalable de l'oxyde a une influence analogue : $R_{20^{\circ}\text{C}}$ prend des valeurs d'autant plus faibles que la quantité d'hydrogène mise en oeuvre est importante. Cette constatation est toujours valable, mais les résultats du tableau 23 montrent que l'ordre de grandeur de $R_{20^{\circ}\text{C}}$ dépend, pour une même valeur de $\text{H}_2 \equiv$, de l'origine du produit. Les souches 31 et 27 ne contiennent pas d'impuretés sulfurées, elles conduisent pour $\text{H}_2 \equiv 3$ à 4 %, à des valeurs de $R_{20^{\circ}\text{C}}$ de l'ordre de 1000 ohms, alors que pour la souche 30 (0,4 % S) traitée dans les mêmes conditions, nous trouvons $R_{20^{\circ}\text{C}} = 15$ ohms.

L'addition artificielle de FeS a une incidence semblable et l'effet particulièrement bénéfique qu'il a sur la réductibilité cathodique de la magnétite trouve ici un début d'explication. Les six essais mentionnés dans le tableau 23 font intervenir des valeurs $R_{20^{\circ}\text{C}}$ toujours très faibles, de l'ordre de 10 ohms ; ils montrent également qu'au-delà de concentrations minimales données : FeS = 1%, $\text{H}_2 \equiv 1\%$ environ, $R_{20^{\circ}\text{C}}$ ne décroît pratiquement plus.

L'étude uniquement comparative de la résistivité électrique de l'oxyde magnétique avant sa mise sur cathode confirme l'importance du rôle joué par certaines impuretés sulfurées. Le chapitre suivant montrera qu'elles interviennent également dans le processus de la réaction de réduction.

- CHAPITRE VI -

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

MECANISMES REACTIONNELS

Avant de déterminer les modalités d'action des différents traitements utilisés et de les comparer dans le but de caractériser l'évolution physico-chimique qu'ils provoquent, considérons les paramètres susceptibles de modifier la réactivité cathodique de l'oxyde magnétique.

Certains de ces paramètres ont déjà été envisagés au cours du chapitre précédent (p.82) : résistivité électrique et surface spécifique de l'oxyde. Les résultats expérimentaux ont montré que l'influence de la résistance électrique de l'échantillon déposé sur cathode est importante (tous les oxydes facilement réductibles ont une résistance faible) mais, comme celle de la surface spécifique, elle n'est pas déterminante : à résistivité égale deux échantillons peuvent réagir ou non avec l'hydrogène électrolytique.

Promoteurs de la réduction cathodique -

1. Lors de l'étude d'une légère réduction préalable des magnétites ne contenant pas d'impuretés sulfurées, nous avons vu qu'une très petite quantité de fer apparaissait toujours à l'issue du traitement. L'expérience montre (p.64 et 75) que son apparition a une influence déterminante sur la réactivité cathodique de l'oxyde. Une seule hypothèse nous semble capable d'expliquer ce fait : la surtension de l'hydrogène sur le fer est supérieure à celle qui caractérise le platine, la réduction de l'oxyde doit donc être facilitée.

Mais l'action de ce fer n'est sensible qu'à condition de faire partie intégrante de chaque grain de l'échantillon à réduire, en effet l'addition artificielle de fer pulvérulent (même en quantité plus importante) à une magnétite irréductible (traitée ou non) n'apporte aucun changement à sa réactivité cathodique.

Sans avoir la prétention d'établir une liste complète de tous les paramètres susceptibles de jouer un rôle important, il en est deux, étroitement liés d'ailleurs, dont nous n'avons pas encore parlé. L'un et l'autre vont nous permettre d'expliquer, à l'aide des renseignements fournis par la bibliographie, l'effet particulièrement bénéfique des impuretés sulfurées.

2. Impuretés sulfurées.

Considérons un grain d'oxyde en liaison électrique avec la cathode par l'intermédiaire d'autres grains. Après mise sous tension de la cathode, il semble logique de penser que les couches périphériques sont les premières à être réduites. Au bout d'un certain temps (fig. 17) l'oxyde magnétique non réduit est séparé de l'interface

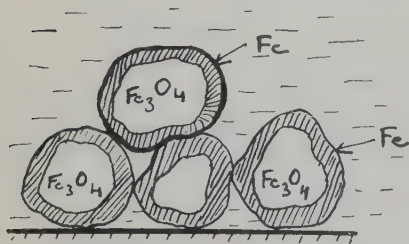


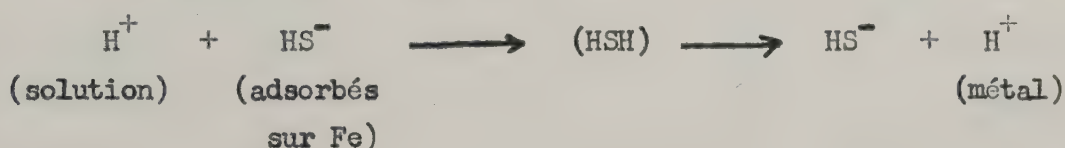
Fig. 17

"grain-électrolyte" par une certaine épaisseur de fer. La vitesse de réduction est alors fonction de deux paramètres :

- densité d'hydrogène actif à l'interface "grain-électrolyte"
- diffusion de cet hydrogène actif à travers la couche de fer.

De nombreuses études ont montré non seulement que la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène à la surface de certains métaux est inhibée par des substances sulfurées mais encore que celles-ci favorisent la pénétration de l'hydrogène atomique à l'intérieur de ces mêmes métaux, en particulier du fer. Les phénomènes peuvent s'observer aussi bien en phase gazeuse, lors des recombinaisons qui suivent une décharge électrique produite dans de l'hydrogène sous basse pression (41), qu'à la surface d'une cathode immergée dans un électrolyte.

Le simple fait d'ajouter de l'hydrogène sulfuré, par exemple, à un électrolyte permet de passer de l'état de non-pénétration de l'hydrogène à sa diffusion rapide à travers la cathode. L'intérêt de l'addition de ce corps se trouve renforcé par le fait que les ions HS^- possèdent des propriétés remarquables d'adsorption spécifique. Gouy (42) a montré que l'action de ces ions se fait sentir jusqu'à des potentiels très négatifs pour lesquels on aurait pu penser qu'il n'y avait pas adsorption. Dans une étude très récente, Le Boucher (43) met également en évidence l'adsorption chimique des ions HS^- à la surface d'une cathode en fer. Suivant l'hypothèse de Sutra et Darmon, reprise par Le Boucher, ces ions conduiraient les protons de la solution dans le métal sans décharge. Ils joueraient ainsi un véritable rôle catalytique représenté par la réaction :



Ces constatations nous ont conduit à effectuer quelques essais de réduction sur cathode en utilisant comme électrolyte une solution à 1 % de sulfure de sodium. L'oxyde magnétique non traité, quelle que soit son origine, réagit avec l'hydrogène cathodique, mais la réduction de la magnétite n'est pas totale (le taux final de fer ne dépasse jamais 50 %) et des réactions secondaires apparaissent, en particulier une précipitation de soufre.

Mécanisme de la réduction cathodique -

Comme nous l'avons déjà signalé, nous n'avons fait aucune mesure qui nous permette de déterminer les réactions électrochimiques mises en jeu au cours de la réduction de Fe_3O_4 . Néanmoins, les recherches effectuées, dans le but de déterminer ces processus réactionnels, par les auteurs dont nous avons résumé les résultats dans

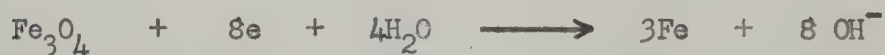
l'introduction de ce mémoire (p. 5), nous permettent d'envisager deux mécanismes susceptibles de rendre compte de la réduction de l'oxyde magnétique :

a) Réduction par l'hydrogène atomique suivant la réaction globale :



Comme nous l'avons constaté au paragraphe précédent, ce processus est favorisé par la présence de certains produits sulfurés. En leur absence, une petite quantité de fer à l'état métallique et intimement lié à la magnétite joue également un rôle promoteur vis-à-vis de cette réaction grâce à deux effets qui se conjuguent : accroissement de la surface de la cathode et augmentation de la surtension d'hydrogène.

b) Réduction électronique :



Le passage des électrons -cathode $\longrightarrow$ oxyde- est d'autant plus facile que la conductibilité de l'oxyde magnétique est élevée. Pour que cette condition soit remplie, la magnétite doit, comme nous l'avons montré, avoir été traitée en présence d'une petite quantité de certains composés sulfurés, en particulier le sulfure de fer. Ce deuxième mécanisme est donc favorisé par une telle substance qui peut être soit ajoutée, soit initialement présente dans la magnétite (impureté provenant du mode de préparation utilisé). Mais par rapport au mécanisme précédent (a), une différence importante apparaît dans les modalités d'action du corps considéré : sa présence ne devient efficace qu'après l'un des traitements dont nous allons reprendre l'étude pour essayer de déterminer, en fonction de ce que nous venons d'exposer, les causes de leur efficacité.

Remarque - D'après ce qui précède, la simple présence de certains produits sulfurés à l'interface réactionnel suffit pour favoriser le premier mécanisme (a) tandis que, pour le second (b), un traitement complémentaire est nécessaire.

En ce qui concerne le premier mécanisme, cette constatation est purement formelle, elle n'exclut pas qu'un traitement ultérieur puisse accroître l'influence promotrice des produits initialement présents en modifiant leur répartition, leur état ou même leur nature.

- INFLUENCE DES DIFFERENTS TRAITEMENTS -

Dans le but de favoriser leur réactivité sur cathode, les différentes souches d'oxyde magnétique étudiées, dans ce mémoire ont été, soit seules, soit additionnées d'autres corps, soumises à deux types de traitements :

- traitement thermique sous vide entretenu (cf p. 25)
- traitement thermique en présence d'une très petite quantité d'un produit réducteur (cf p. 54)

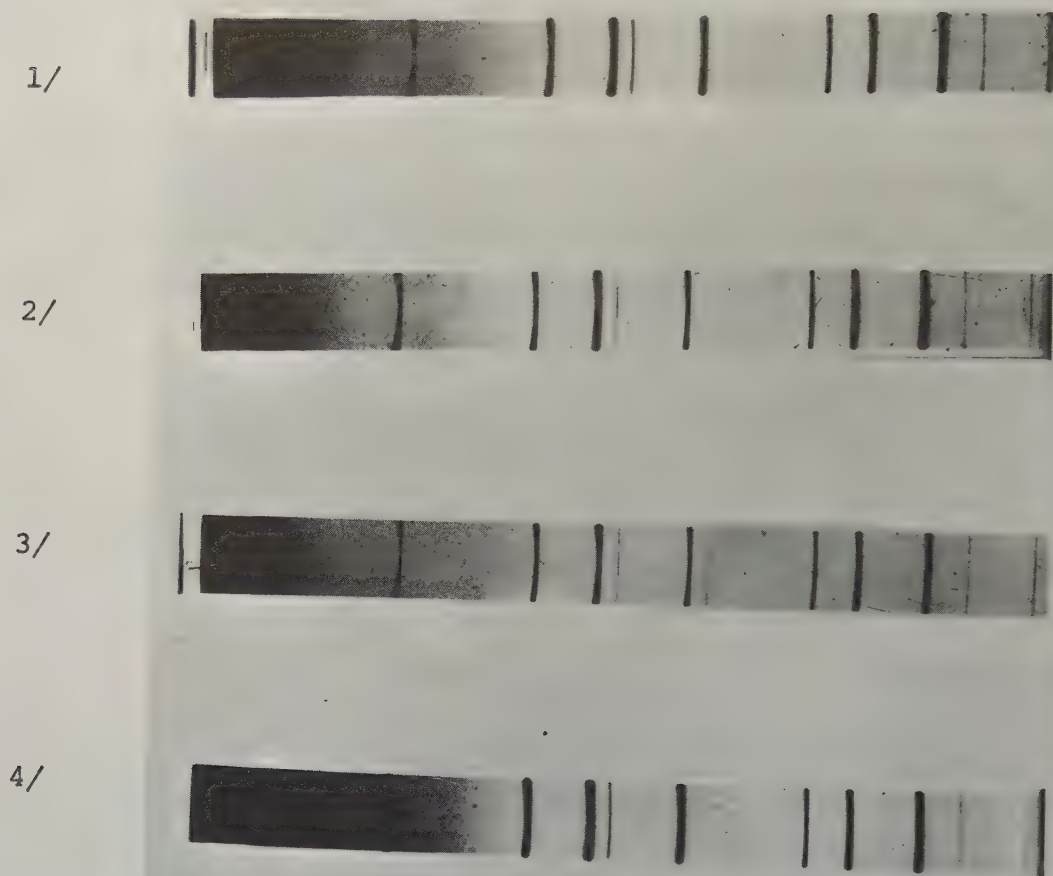
C'est le second que nous envisagerons d'abord parce qu'une partie des conclusions auxquelles il donnera lieu, contribuera à expliquer l'influence du premier.

LEGERE REDUCTION PREALABLE -

1. Magnétites ne contenant pas d'impuretés sulfurées -

Les expériences relatées dans les chapitres II et III montrent que c'est l'oxyde magnétique qui réagit avec le réducteur utilisé, en effet, même pour des quantités très faibles (d'hydrogène par exemple) les raies du fer apparaissent sur le diagramme X du produit traité (Tableau 24 spectre 3). La petite quantité de métal apparu peut également être mise en évidence par voie chimique;

- TABLEAU 24 -



1/ Fe_3O_4 précipité

2/ Fe_3O_4 traité sous vide $\theta > 570^\circ\text{C}$

3/ Fe_3O_4 (FeSO_4 - NaOH - Ox) traité par $\text{H}_2 \equiv 1$ %

4/ Fe_3O_4 (FeSO_4 - NH_4OH - Ox) traité par $\text{H}_2 \equiv 4$ %

Placé sur cathode, l'oxyde ainsi traité présente une réactivité que l'on peut attribuer à la présence de fer intimement mélangé à l'oxyde, mais cette réactivité est faible : la réduction est lente et rarement totale (la résistivité de l'oxyde est élevée).

2. Magnétites contenant des impuretés sulfurées -

Les magnétites préparées à partir de $\text{-FeSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{OH}$ - Ox- contiennent environ 0,4 % de soufre. Les diagrammes X montrent (Tableau 24 Spectre 4) qu'après le traitement correspondant à une légère réduction préalable, les raies du fer n'apparaissent pas (sauf évidemment pour des quantités suffisamment importantes). L'hypothèse, qui nous paraît la plus vraisemblable pour expliquer ce fait, est d'admettre que le réducteur utilisé réagit non pas avec Fe_3O_4 mais avec les impuretés qu'il contient (cf p. 68)

La réactivité cathodique du produit traité est élevée, elle l'est encore plus si le même traitement est appliqué au mélange d'une magnétite ne contenant pas initialement d'impuretés sulfurées et d'une petite quantité de sulfure de fer.

Que les impuretés soit initialement contenues dans la magnétite ou artificiellement ajoutées, ce traitement a pour résultat d'abaisser considérablement la résistivité de l'oxyde magnétique et de donner probablement naissance, soit à un état, soit à un composé sulfuré (intimement "lié" à Fe_3O_4), susceptible d'inhiber la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène et de faciliter leur diffusion à travers le métal formé.

Remarque -

Ce qui précède permet également d'interpréter les résultats obtenus lors des essais de réduction électrolytique de l'oxyde magnétique préparé par réduction partielle de l'oxyde ferrique $\alpha(18)$

L'intervention d'une réduction dans la préparation est, nous venons de le voir, un élément favorable qui se manifeste seul lorsque l'oxyde ferrique α est précipité à partir du nitrate ferrique ; l'effet promoteur des impuretés sulfurées s'y ajoute lorsque c'est le sulfate ferrique qui est utilisé. Dans le cas du chlorure, l'influence inhibitrice de cet ion conduit à une mauvaise réductibilité sur cathode.

TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS VIDE -

1. Magnétites ne contenant pas d'impuretés sulfurées -

En général, ces magnétites ne présentent aucune réactivité sur cathode après un traitement thermique sous vide entretenu, quelle que soit la température à laquelle il est effectué. Certaines préparations font exception : portées pendant quelques heures à température moyenne (environ 500°C), elles peuvent ensuite être partiellement réduites par électrolyse ; à l'inverse des précédentes, leur résistivité électrique est alors très faible.

Dans un cas comme dans l'autre, ces magnétites contiennent des impuretés carbonées qui se manifestent au cours du chauffage par un dégagement de CO_2 . Il semble qu'une seule hypothèse puisse être formulée : lorsqu'elle se présente, la réactivité sur cathode serait due à une légère réduction de Fe_3O_4 , au cours du traitement, par ces impuretés. En aucun cas, il n'a été possible de prouver l'existence d'une telle réduction.

2. Magnétites contenant initialement des impuretés sulfurées -

Ces magnétites ne sont réductibles par électrolyse qu'après avoir été préalablement portées sous vide à une température supérieure à 570°C . En effet, ce n'est qu'au-dessus de cette valeur critique qu'une réaction chimique permet aux impuretés sulfurées d'évoluer en présence de Fe_3O_4 pour donner lieu à l'apparition d'un état ou à la formation d'un corps capable, lors de la réduction électrolytique,

d'inhiber la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène et de favoriser leur pénétration dans le métal déjà formé. De plus, après le traitement, l'oxyde magnétique conserve une résistivité électrique très faible.

La réactivité acquise sera d'autant plus grande que la proportion d'impuretés sulfurées est élevée et ceci jusqu'à un seuil au-delà duquel un accroissement n'a plus d'influence. Si la quantité initialement contenue n'est pas suffisante pour obtenir la meilleure réactivité, il est possible de l'atteindre en ajoutant artificiellement un produit sulfuré ; l'expérience montre que c'est le sulfure de fer FeS qui est de beaucoup le plus satisfaisant. Il ne change en rien l'évolution chimique, lors du traitement thermique, si ce n'est que la réaction qui prend naissance au-dessus de 570°C devient plus importante. On peut donc penser qu'elle fait intervenir, en l'absence de l'addition artificielle de FeS , un corps identique ou voisin de celui-ci, issu de l'évolution à basse température (200 à 500°C) des impuretés provenant de la préparation utilisée pour précipiter la magnétite.

La température de 570°C ne représente une valeur critique que vis-à-vis de la réaction chimique dont il vient d'être question. Elle n'a aucune relation directe avec la réductibilité cathodique ultérieure de Fe_3O_4 , en effet si une évolution chimique analogue est provoquée, soit par une cause fortuite, soit volontairement (addition d'un réducteur par exemple), à une température inférieure à 570°C , l'oxyde magnétique peut être réduit sur cathode dans d'aussi bonnes conditions.

3. Magnétites contenant des impuretés sulfurées ajoutées artificiellement -

Le traitement thermique sous vide d'une magnétite ne contenant pas initialement d'impuretés sulfurées, mais additionnée d'une

petite quantité de FeS , permet de conférer à l'oxyde magnétique des propriétés voisines de celles que nous venons de caractériser (faible résistivité électrique, et assez bonne réactivité sur cathode) à condition d'effectuer le chauffage à une température élevée, 800°C environ. L'étude de l'évolution chimique montre que la réaction, qui se produit immédiatement au-dessus de 570°C lorsque la magnétite contient initialement des impuretés sulfurées, ne se manifeste plus, tout au moins dans la même zone de température.

Ce traitement thermique favorise donc, dans d'assez bonnes conditions, la réduction électrolytique de l'oxyde magnétique mais il ne s'accompagne pas d'une réaction chimique mise en évidence, comme dans le cas précédent, par un dégagement de gaz sulfureux dans lequel se retrouve la presque totalité du soufre initialement présent et ajouté.

L'ensemble des considérations précédentes montre que, pour être efficaces, les impuretés sulfurées doivent être présentes dans la magnétite sous une forme bien déterminée mais ceci n'implique pas qu'il n'y ait qu'une seule espèce chimique qui puisse avoir une telle action. De plus nous avons montré le rôle joué par certains produits sulfurés à l'interface réactionnel lors de la réduction électrolytique, toutefois l'importance de cet effet ne doit pas faire oublier que lors du traitement thermique qui précède la mise sur cathode, le sulfure de fer ajouté peut se comporter comme un réducteur vis-à-vis de Fe_3O_4 et permettre ainsi le cumul des avantages de deux traitements préalables : "légère réduction préalable" et "traitement thermique en présence d'impuretés sulfurées".

Avant de terminer ce chapitre, il faut rappeler sans qu'il nous soit possible d'interpréter ce fait, que des traces de chlore et de sodium provenant des réactifs utilisés pour préparer la magnétite, ont, sur la réaction de réduction électrolytique, une influence inhibitrice ; celle-ci est particulièrement nette lorsque chlore et sodium sont simultanément présents.

RESUME ET CONCLUSION

La réduction électrolytique d'une substance minérale convenablement choisie permet l'obtention directe, à la température ambiante, d'un métal doué de propriétés physico-chimiques intéressantes ; de plus l'interprétation des réactions mises en jeu est susceptible d'apporter une contribution à la connaissance de l'état solide.

Parmi tous les oxydes de fer, l'oxyde magnétique est le seul qui puisse être totalement réduit sur cathode de platine en milieu alcalin dilué (NaOH 1 %). Préparé par précipitation, il peut acquérir cette propriété au cours d'un Traitement Thermique effectué,

- a) soit sous vide entretenu à une température supérieure à la valeur critique de 570°C
- b) soit en présence d'une petite quantité de gaz réducteur à une température qui peut être choisie (sans considération d'aucune valeur critique) dans l'intervalle à l'intérieur duquel la réaction peut avoir lieu.

Les impuretés contenues dans l'oxyde initial ayant une importance déterminante sur son comportement ultérieur, toutes les magnétites étudiées ont été préparées par nos soins : un sel ferreux (sulfate ou chlorure) est précipité par l'ammoniaque ou la soude et l'hydroxyde obtenu partiellement oxydé au moyen de nitrate d'ammonium.

Le but de ces recherches est d'étudier l'influence des différents paramètres que font intervenir les deux traitements précédents (a) et (b) pour trouver leurs meilleures conditions d'action et essayer ensuite de déterminer le processus par lequel chacun d'eux confère à un échantillon d'oxyde magnétique la propriété de devenir réductible sur cathode.

TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS VIDE -

Un très léger dégagement gazeux ayant lieu lorsque la température s'élève, nous avons procédé à l'enregistrement du volume et à l'analyse des gaz dégagés au cours du chauffage sous vide en faisant varier aussi largement que possible les conditions de précipitation de l'oxyde magnétique initial.

Magnétites contenant des impuretés sulfurées -

Pour une magnétite préparée à partir du sulfate ferreux et de l'ammoniaque, les résultats obtenus montrent que, lorsque la température de traitement croît en fonction du temps, deux réactions se succèdent ; provoquées par la transformation des impuretés en présence de Fe_3O_4 , elles se manifestent par un dégagement qui contient principalement du gaz carbonique pour la première et du gaz sulfureux pour la seconde. Cette dernière ne peut avoir lieu qu'au-dessus de 570°C , elle confère à la magnétite la propriété de devenir ensuite réductible sur cathode. L'addition d'une très petite quantité de sulfure de fer (FeS), à l'oxyde magnétique initial, augmente beaucoup l'importance du dégagement de SO_2 qui accompagne la seconde réaction ; elle accroît également la réactivité finalement observée sur cathode.

Une seule hypothèse nous a paru susceptible d'expliquer le fait que la seconde réaction ne puisse se manifester qu'au-dessus d'une température critique égale au point de Curie de Fe_3O_4 : la réactivité chimique des corps ferromagnétiques croît au passage de ce point.

Magnétites ne contenant pas initialement d'impuretés sulfurées -

Préparé à partir du sulfate ferreux et de la soude ou du chlorure ferreux précipité par l'ammoniaque ou la soude, l'oxyde magnétique chauffé sous vide donne lieu à un dégagement gazeux constitué à peu près uniquement par du CO_2 et le passage de la valeur critique égale à 570°C ne s'accompagne d'aucune particularité. Quelle que soit

la température de traitement, la réductibilité électrolytique de Fe_3O_4 est ensuite nulle ou partielle. Lorsqu'elle se manifeste, cette faible réductibilité est probablement provoquée, en cours de traitement, par une légère réduction de la magnétite par des impuretés initialement contenues ; le paragraphe suivant permettra de montrer qu'une telle action est, en effet, capable de favoriser la réduction ultérieure de Fe_3O_4 sur cathode.

L'addition d'une petite quantité de FeS aux échantillons provenant des préparations que nous étudions, n'apporte pratiquement pas de changement à l'évolution qui accompagne leur traitement thermique sous vide. Néanmoins, si le chauffage est poursuivi jusqu'à une température suffisamment élevée (800 à 900°C), la magnétite acquiert la propriété d'être réduite sur cathode dans de bonnes conditions sauf lorsqu'elle provient de la précipitation du chlorure ferreux par la soude. Des traces de chlore ou de sodium ayant une influence inhibitrice, nous avons attribué cette faible réactivité à la simultanéité de leurs présences.

LEGERE REDUCTION PREALABLE -

Magnétites contenant des impuretés sulfurées -

Préparé à partir de FeSO_4 précipité par l'ammoniaque, un oxyde magnétique, soumis à un traitement thermique effectué en présence d'un très petit volume de gaz réducteur (H_2 par exemple), acquiert une réactivité sur cathode d'autant plus grande que la quantité de réducteur est importante. La durée du traitement et la température à laquelle il est réalisé n'ont pas d'importance à condition que le gaz réducteur ait le temps de réagir en totalité ; la valeur de 570°C n'est donc critique que vis-à-vis de la seconde réaction qui apparaît au cours du traitement thermique sous vide et non vis-à-vis de la réduction électrolytique elle-même.

Une magnétite ne contenant pas initialement d'impuretés sulfurées mais additionnée d'une petite quantité de FeS et soumise ensuite au traitement que nous étudions, est ensuite douée d'une bonne activité sur cathode même lorsqu'elle est préparée à partir de Cl_2Fe précipité par NaOH. Parmi tous ceux que nous avons envisagés, ce moyen (addition FeS + légère réduction préalable) est le plus efficace pour favoriser la réduction électrolytique ultérieure d'un oxyde magnétique.

Magnétites ne contenant pas d'impuretés sulfurées -

Sauf lorsqu'elle est préparée à partir de Fe Cl_2 précipité par NaOH, une magnétite ne contenant pas d'impuretés sulfurées peut également devenir réductible sur cathode après un traitement thermique effectué en présence d'une petite quantité de gaz réducteur mais les résultats obtenus sont inférieurs aux précédents. Une autre différence se manifeste : les raies du fer apparaissent sur le diagramme X de l'oxyde traité, alors que pour tous les autres traitements (mis à part l'addition de FeS) le spectre reste celui de Fe_3O_4 .

RESISTIVITE ELECTRIQUE DE Fe_3O_4 -

La résistivité électrique de l'oxyde magnétique diminue considérablement au cours de tous les traitements effectués ; cette évolution est normale mais, après retour à la température ambiante, une différence apparaît entre les échantillons étudiés. Ceux qui contiennent des impuretés sulfurées, initialement présentes ou artificiellement ajoutées (FeS), conservent une résistivité 10 à 100 fois plus faible que celle des échantillons qui ne contiennent pas ces impuretés.

INTERPRETATION DES RESULTATS -

Les études électrochimiques mentionnées dans la bibliographie montrent que deux mécanismes réactionnels peuvent entrer en jeu

lors de la réduction de la magnétite :

- réduction par l'hydrogène atomique
- réduction électronique ;

la présence de certains produits sulfurés favorise beaucoup le premier d'entre eux, probablement en inhibant la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène et en facilitant leur pénétration dans le métal formé. Ces constatations nous permettent d'expliquer, en partie tout au moins, les résultats obtenus.

En présence d'impuretés sulfurées, les traitements capables de favoriser la réduction électrolytique de l'oxyde magnétique de fer ont deux conséquences :

- l'évolution des impuretés conduit, en présence de la magnétite, à l'apparition d'un état ou à la formation d'un corps capable d'exercer vis-à-vis de la réduction par l'hydrogène atomique, l'effet promoteur qui vient d'être décrit ;
- la résistivité électrique de Fe_3O_4 est abaissée. Ce second fait facilite particulièrement la réduction électronique mais l'autre processus en bénéficie également.

En l'absence de telles impuretés, l'oxyde magnétique peut également devenir réductible sur cathode à la suite d'un traitement thermique effectué en présence d'une petite quantité de gaz réducteur. Celui-ci a pour conséquence de faire apparaître un peu de fer, à l'état métallique, intimement lié à l'oxyde qui lui a donné naissance. Le mécanisme de son action, moins efficace que celle des produits sulfurés, est complexe ; l'augmentation de la surtension d'hydrogène (plus élevée pour le fer que pour le platine) joue probablement un rôle important.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) Brugnatelli, Gehlens. Journ. Chem. u Phys. 1 1806, 54
- (2) Ritter, Denkschr. d. k. Akad. d. wiss. Zu München, 1808, 201
- (3) Ruhland, Schweiger. 1815, 15, 417.
- (4) Wöhler - Buff, Ann. d. chem. 1857, 103, 218.
- (5) Becquerel, CR. Acad. Sci. 1846, 22, 781
- (6) Becquerel, CR, Acad. Sci. 1863, 56, 237.
- (7) Elbs Illig, Z. El. Ch, 1898, 3, 5.
- (8) Haber. Z. El. Ch, 1898, 3, 5.
- (9) Tafel, Z, physikal, 1905, 50, 641.
- (10) Löb et Moore, Z. physikal, 1903, 47, 418.
- (11) Fischbeck, Zeib. Anorg. ch, 1927, 167, 21.
- (12) Fischbeck, Einecke, Zeit. Anorg. ch, 1927, 167, 21.
- (13) Fischbeck, Einecke, Zeit. Anorg. ch, 1928, 175, 341.
- (14) P. Jolibois, CR. Acad. Sci. 1942, 215, 319.
- (15) P. Jolibois et A. Sancelme, CR Acad. Sci. 1952, 234, 1007 ;
A. Sancelme Thèse, Paris 1952.
- (16) B. Fleureau, Thèse Paris 1954.
- (17) A. Boullé, M. Dominé, Bergès et P. Dugleux, XVI° Congrès International de Chimie Paris 1957.
- (18) P. Dugleux. M. Dominé - Bergès et A. Boullé, XVII° Congrès International de Chimie Munich 1959 ; Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 1603
- (19) A. Michel, C. Lilin et M. Lensen, Bull. Soc. Chim. Fr. 1956, 283
- (20) V.P. Galushko, E.F. Zavgorodnjaja et L.K. Gaivoronskoya, Zh prikl. Khim. 1960, 33, 1546
- (21) V.P. Galushko, E.F. Zavgorodnjaja et V.I. Afanasenko, Zh. prikl. Khim., 1961, 34, 1271.
- (22) J. Tafel, Z. physik. chim., 1900, 34, 200 ; 1905, 50, 641.
- (23) N. Kobosew, N.I. Nekrassow, Z. Elektrochem, 1930, 36, 529.
- (24) P. Jolibois et A. Nicol, CR Acad. Sci. 1946, 223, 225.
P. Jolibois. CR. Acad. Sci. 1941, 212, 981.
- (25) J. Bénard et Ph. Albert, CR Acad. Sci. 1947, 224, 45.
- (26) R. Audubert ; Electrolyse, Presses Universitaires de France 1953.
- (27) B. Foresti et S. Musumeci. Boll. Acad. Glomia Scienze Naturali Catania 1959, 310.

- (28) J.L. Mathieu et J. Brenet, Mémoires Scientifiques Rev. Metallurg. 1963, 60 N° 11, 819.
 - (29) X de Hemptinne et J.C. Jungers, Z. phys. Chim. (Frankfurt) 1958, 15, 137.
 - (30) A.S. Afanas'ev. Zf. Priklad. Khim. 1953, 26, 170.
 - (31) M.Y. Pryor et V.R. Evans, J. Chem. SOC (London) 1950, 1259
 - (32) H.G. Oswin et M. Cohen, J. électrochim. SOC, 1957, 104, 9.
 - (33) A.S. Afanas'ev et Miroshnichenko, Tr. Dnepropetr. Met. Inst. 1958, 34, 147. Dap. Akad. Nauk. Ukrain. SS.S.R. 1958, 7, 756 ; Ukrain, Khim. Zh, 1959, 25, 326, ; Nauk. Dokladu Vysskei Shkoly, Khim i Khim Tekhn, 1958, 642.
 - (34) J.L. Mathieu et Y. Brenet, CR Acad. Sci. 1963, 256, 1970.
 - (35) P. Dugleux et R. Gotkovsky, CR Acad. Sci. 1963, 256, 5359, XIX Congrès International de Chimie, Londres 1963
 - (36) H. Forestier et R. Lille, CR Acad. Sci. 1937, 204, 1254. CR Acad. Sci. 1937, 204, 848.
 - (37) G. Nury, Thèse Strasbourg, 1954
 - (38) L. Seigneurin, Thèse Strasbourg, 1960
 - (39) Pascal. Traité de Chimie Minérale XII
 - (40) R. Vignaud et J. Brenet, CR Acad. Sci. 1963, 257, 22
 - (41) W. Palczewska, Bull. Acad. Pol. Sci, Série sci-chim. 1964, XII, N°3
 - (42) G. Gouy, Ann, Chim-Phys. 1903, 29, 145.
 - (43) B. Le Boucher, Thèse Paris, 1963.
-

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

" LES DEPOLARISANTS SOLIDES. "

Vu et approuvé :

Paris, le 6 juillet 1965

Le Doyen de la Faculté de
Sciences

Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris

Jean ROCHE

